



วิทยานิพนธ์

การเตรียมและการพิสูจน์เอกลักษณ์ของอนุภาคทินไดออกไซด์ (SnO_2)
ระดับนาโนเมตรและการประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจวัดแก๊ส

**Preparation and Characterization of Tin dioxide (SnO_2)
Nanoparticles and Gas Sensor Application**

นายวชิรพันธุ์ พันธุ์กระวี

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

พ.ศ. 2551



ใบรับรองวิทยานิพนธ์

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต (เคมี)

ปริญญา

เคมี

เคมี

สาขา

ภาควิชา

เรื่อง การเตรียมและการพิสูจน์เอกลักษณ์ของอนุภาคทินไดออกไซด์ (SnO_2) ระดับนาโนเมตรและการประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจวัดแก๊ส

Preparation and Characterization of Tin dioxide (SnO_2) Nanoparticles and Gas Sensor Application

نامผู้วิจัย นายวชิรพันธุ์ พันธุ์กระวี

ได้พิจารณาเห็นชอบโดย

ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์สุรชาติ ศิริไพศาลพัฒน์, Ph.D.)

กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ธานี สุวรรณพฤษย์, วท.ม)

กรรมการ

(อาจารย์พันธุ์สุดา วีรวัฒน์, Ph.D.)

กรรมการ

(อาจารย์วิยงค์ กังวานสุขมงคล, วท.ด)

หัวหน้าภาควิชา

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์นุจรี ประสิทธิ์พันธ์, Ph.D.)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์รับรองแล้ว

(รองศาสตราจารย์กัญญา ชีระกุล, D.Agr.)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่ 30 เดือน พ.ค. พ.ศ. 2551

วิทยานิพนธ์

เรื่อง

การเตรียมและการพิสูจน์เอกลักษณ์ของอนุภาคทินไดออกไซด์ (SnO_2) ระดับนาโนเมตรและการ
ประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจวัดแก๊ส

Preparation and Characterization of Tin dioxide (SnO_2) Nanoparticles and Gas Sensor
Application

โดย

นายวชิรพันธุ์ พันธุ์กระวี

เสนอ

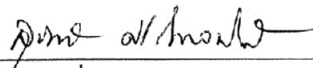
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
เพื่อความสมบูรณ์แห่งปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (เคมี)

พ.ศ. 2551

วชิรพันธุ์ พันธุ์กระวี 2551: การเตรียมและการพิสูจน์เอกลักษณ์ของอนุภาคทินไดออกไซด์ (SnO_2) ระดับนาโนเมตรและการประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจวัดแก๊ส ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (เคมี) สาขาเคมี ภาควิชาเคมี ประชานกรรมการที่ปรึกษา: รองศาสตราจารย์สุรชาติพิชัย ศรีไพศาลพิพัฒน์, Ph.D. 87 หน้า

เตรียมสารประกอบทินไดออกไซด์ (SnO_2) ที่มีขนาดนาโนทั้งหมด 6 วิธี วิธีที่ใช้ propylene oxide เท่านั้นที่เกิดเจล แคลไซน์ SnO_2 ที่เตรียมได้ที่อุณหภูมิ 600°C นาน 2 ชั่วโมง สารประกอบทินไดออกไซด์ที่ได้จากการเตรียมทั้งหมดมีรูปแบบ XRD เหมือนกับรูปแบบ XRD ของทินไดออกไซด์ทางการค้า ทินไดออกไซด์ที่เตรียมได้มีเฟสแคสซิเทอไรต์ (cassiterite phase) อินฟราเรดสเปกตรัมแสดงพีกเอกลักษณ์ของการสั่น O-Sn-O ที่ $613\text{--}620\text{ cm}^{-1}$ และ $450\text{--}540\text{ cm}^{-1}$ ขณะที่รามานสเปกตรัมแสดงพีกที่ $600\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ และ $400\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ ทินไดออกไซด์ที่ได้จากวิธีเตรียมโดยใช้กรดแม่แบบมีรูปร่างที่ไม่แน่นอนเช่นเป็นรูปแท่ง แผ่นสามเหลี่ยมและรูปสี่เหลี่ยม จากผล TGA พบว่ามีการสูญเสียมวลหลายขั้นตอน เริ่มต้นที่ประมาณ 100°C และเสถียรที่อุณหภูมิในช่วง $550\text{--}700^\circ\text{C}$ ไม่มีแนวโน้มที่เป็นระบบสำหรับการสูญเสียมวลของผลิตภัณฑ์ที่ศึกษา SnO_2 ที่เตรียมได้มีพื้นที่ผิวอยู่ในช่วง $16\text{--}23\text{ m}^2/\text{g}$ และช่องว่างแถบพลังงานในช่วง $2.12\text{--}3.65\text{ eV}$ แสดงว่า SnO_2 ที่สังเคราะห์ได้มีเฟสของ SnO ปนอยู่ การสร้างตัวตรวจวัดแก๊สจำเป็นต้องใช้สารที่มีช่องว่างแถบพลังงานที่กว้าง จากการทดลองพบว่า $\text{SnCl}_2\cdot\text{NH}_4\text{muc}$ และ $\text{SnCl}_2\cdot\text{NH}_4\text{tatr}$ มีความเหมาะสมในการสร้างตัวตรวจวัดแก๊ส

วชิรพันธุ์ พันธุ์กระวี
ลายมือชื่อนิติสด


ลายมือชื่อประธานกรรมการ

29 / พค. / 2557

Wachirapun Punkrawee 2008: Preparation and Characterization of Tin dioxide (SnO₂) Nanoparticles and Gas Sensor Application. Master of Science (Chemistry), Major Field: Chemistry, Department of Chemistry. Thesis Advisor: Associate Professor Sutatip Siripaisarnpipat, Ph.D. 87 pages.

Tin dioxide (SnO₂) nanoparticles were synthesized by 6 procedures. Only the procedure using propylene oxide causes gel formation. All products were calcined at 600 °C for 2 hours. All calcined products show similar powder X-ray Diffraction patterns as commercial SnO₂. The phase of the synthesized SnO₂ is cassiterite. The FT-IR spectra exhibit characteristic peaks for O-Sn-O vibrations at 613-620 cm⁻¹ and 450-540 cm⁻¹ while RAMAN spectra exhibit peaks at 600-650 cm⁻¹ and 400-500 cm⁻¹. The SnO₂ nanoparticles obtained by template method show irregular shapes including rods, triangular plates and square plates. Thermograms for all as-prepared products exhibit the weight loss from 100 °C up to 550-700 °C indicating that no SnO₂ products were lost. The surface area of the selected calcined products are in the range of 16 – 23 m²/g. The observed band gaps of SnO₂ products range from 2.12 to 3.65 eV. It reveals that some products contain SnO. In gas sensor application, the high band gap of SnO₂ is required. It was found that SnCl₄-NH₄muc and SnCl₄-NH₄tatr are suitable for sensor application.

WACHIRAPUN PUNKRAWEE

Student's signature

S. Siripaisarnpipat

Thesis Advisor's signature

29 May 2008

กิตติกรรมประกาศ

ข้าพเจ้าขอแสดงความขอบคุณแก่ประธานที่ปรึกษา รศ.ดร.สุรชาติพิทย์ ศิริไพศาลพิพัฒน์ ผู้ซึ่งให้คำปรึกษาตลอดจนความช่วยเหลือทุกด้านในช่วงเวลาการทำวิจัย ขอขอบคุณรศ. ธานี สุวรรณพฤษ และ ดร. พินทุ์สุดา วีรวัดน์ ที่ให้คำปรึกษาและแนะนำในด้านต่างๆ ขอขอบคุณดร. วิยงค์ กังวานสุขมงคล ที่ให้คำปรึกษาและช่วยเหลือในด้านนาโนเทคโนโลยีตลอดจนเครื่องมือต่างๆ และขอขอบคุณผศ.ดร.จักรกฤษณ์ มหัจฉริยวงศ์ สำหรับคำแนะนำต่างๆ เพื่อให้วิทยานิพนธ์นี้มีเนื้อหาที่สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณสถาบันวิจัยและพัฒนาแห่ง มก. ที่ให้ทุนอุดหนุนวิจัย มก. รหัส ว-ท(ค) 3.49 และทุนสถาบันบัณฑิตวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีไทย (TGIST) ที่ให้เงินสนับสนุนในการศึกษาและวิจัย ขอขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ที่ให้ทุนโครงการส่งเสริมการวิจัยร่วมแบบทวิภาคี (BRC) ในการทำวิจัยที่ Nagoya Institute of Technology และขอขอบคุณ Tokyo Institute of Technology ที่ให้ทุน Research Student 2007-2008 Short-term Exchange Promotion Program ที่ให้เงินสนับสนุนในการทำวิจัย ณ ประเทศญี่ปุ่น

ขอบคุณ น.ส.ธันววรรณ ค้างทองอยู่ น.ส.อัปสร บุญยัง และ น.ส.พนนา กิติไพศานนท์ ที่ให้ความช่วยเหลือการทำวิจัยและการทำเล่มวิทยานิพนธ์ และขอบคุณเพื่อนทุกคนสำหรับมิตรภาพตลอดช่วงเวลาในการศึกษานี้

สุดท้ายนี้ขอแสดงความขอบคุณบิดา มารดาและพี่สาวสำหรับความรัก กำลังใจและความห่วงใย

วชิรพันธุ์ พันธุ์กระวี

พฤษภาคม 2551

สารบัญ

หน้า

สารบัญ	(1)
สารบัญตาราง	(2)
สารบัญภาพ	(3)
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ	(8)
คำนำ	1
วัตถุประสงค์	3
การตรวจเอกสาร	4
อุปกรณ์และสารเคมี	14
อุปกรณ์	14
สารเคมี	15
วิธีทดลอง	16
ผลและวิจารณ์	24
สรุป	75
เอกสารและสิ่งอ้างอิง	77
ภาคผนวก	82
ภาคผนวก ก การหาขนาดผลึกโดยคำนวณจากแบบรูป XRD	83
ภาคผนวก ข การหาช่องว่างแถบพลังงานจากสเปกตรัม DRS	85

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	สภาวะในการเตรียมฟิล์มบาง	22
2	เปรียบเทียบลักษณะสีและเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของผลิตภัณฑ์	24
3	ปริมาณคลอไรด์สัมพัทธ์ที่ปนอยู่ในผลิตภัณฑ์	25
4	ขนาดผลึกของทินไดออกไซด์ที่เตรียมได้	26
5	พื้นที่ผิว ปริมาตรของรูพรุนและขนาดของรูพรุนของ SnO_2	51
6	ช่องว่างแถบพลังงานของ SnO_2 โดยเปรียบเทียบการหาทั้งสองวิธี	67
7	ประสิทธิภาพของตัวตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนที่ 5% H_2 , 300 K เมื่อใช้ $\text{SnSO}_4 : \text{SnO}_2$ ทางการค้า)	69
8	ประสิทธิภาพของตัวตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนที่ 5% H_2 , 300 K เมื่อใช้ $\text{SnSO}_4 : \text{SnO}_2$ (ที่เตรียมได้)	74

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
1 โครงสร้างของ SnO และ SnO ₂	4
2 ภาพ SEM ของ SnO ₂ โดยใช้วิธีของ Dai และคณะ	5
3 ภาพ SEM ของ SnO ₂ โดยใช้วิธีของ Kim และ Shim	6
4 ภาพ SEM ของ SnO ₂ โดยใช้วิธีของ Dai และคณะ	6
5 ภาพ SEM ของ SnO ₂ โดยใช้วิธีของ Dao และ Wang	7
6 ภาพ SEM ของ SnO ₂ โดยใช้วิธีของ Guo และคณะ	8
7 ภาพ SEM ของ SnO ₂ โดยใช้วิธีไฮโดรเทอร์มอล	8
8 ภาพ TEM ของ SnO ₂ โดยใช้ CTAB เป็นแม่แบบ	9
9 ภาพ TEM ของ SnO ₂ โดยใช้ PVA เป็นแม่แบบ	9
10 ภาพ SEM ของ SnO ₂ โดยใช้ PAA เป็นแม่แบบ	9
11 ภาพ TEM ของ SnO ₂ โดยใช้วิธีของ Dhang และ Hossenloop	11
12 ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการโซลเจลโดยใช้เอทิลีนไกลคอล	11
13 ภาพ TEM ของ SnO ₂ โดยใช้วิธีของ Zhang และ Gao	12
14 อนุพันธ์อัลคิลและอัลริลของ Bis(tri- <i>n</i> -propyl-1-ynylstannyl) ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียม SnO ₂ โดยวิธีโซลเจล	12
15 กระบวนการสำหรับการเตรียมฟิล์มบางโดยวิธี PCD	22
16 ขั้นตอนการเคลือบ Au อิเล็กโทรด	23
17 XRD สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเตรียมวิธีที่ 1 2 3 4 และ 5	27
18 XRD สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเตรียมวิธีที่ 3 เมื่อเทียบกับไม่แคลไซต์	28
19 XRD สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเตรียมวิธีที่ 5	28
20 XRD สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเตรียมวิธีที่ 6 โดยใช้กรด succinic	29
21 XRD สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเตรียมวิธีที่ 6 โดยใช้กรด malic	29
22 XRD สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเตรียมวิธีที่ 6 โดยใช้กรด tartaric	30
23 XRD สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเตรียมวิธีที่ 6 โดยใช้กรด glutaric	30
24 XRD สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเตรียมวิธีที่ 6 โดยใช้กรด adipic	31
25 XRD สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเตรียมวิธีที่ 6 โดยใช้กรด mucic	31

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
26	XRD สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเตรียมวิธีที่ 6 โดยใช้ glucose	32
27	XRD สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเตรียมวิธีที่ 6 โดยใช้กรด citric	32
28	อินฟราเรดสเปกตรัมของ ผลิตภัณฑ์ที่เตรียมโดยวิธีที่ 1 3 และ 5	34
29	อินฟราเรดสเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมวิธีที่ 6 เมื่อใช้กรดที่มีคาร์บอน 4, 5	35
30	อินฟราเรดสเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมวิธีที่ 6 เมื่อใช้กรดที่มีคาร์บอน 6	36
31	รามานสเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมโดยวิธีที่ 1 3 และ 5	37
32	รามานสเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมวิธีที่ 6 เมื่อใช้กรดที่มีคาร์บอน 4 และ 5	38
33	รามานสเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมวิธีที่ 6 เมื่อใช้กรดที่มีคาร์บอน 6	39
34	โครงสร้างทางจุลภาคของสารผลิตภัณฑ์	40
35	ภาพ TEM ของ SnCl ₂ NH ₂ untemplate	41
36	ภาพ TEM ของ SnCl ₂ NH ₂ suc	41
37	ภาพ TEM ของ SnCl ₂ NH ₂ mal	42
38	ภาพ TEM ของ SnCl ₂ NH ₂ tart	42
39	ภาพ TEM ของ SnCl ₂ NH ₂ glu	43
40	ภาพ TEM ของ SnCl ₂ NH ₂ adi	43
41	ภาพ SEM ของ SnCl ₂ NH ₂ muc	44
42	ภาพ TEM ของ SnCl ₂ NH ₂ gluc	45
43	ภาพ TEM ของ SnCl ₂ NH ₂ cit	45
44	TGA ของผลิตภัณฑ์จากวิธีที่ 3	46
45	TGA ของผลิตภัณฑ์จากวิธีที่ 5	46
46	TGA ของผลิตภัณฑ์จากวิธีที่ 6 โดยใช้กรด succinic	47
47	TGA ของผลิตภัณฑ์จากวิธีที่ 6 โดยใช้กรด malic	47
48	TGA ของผลิตภัณฑ์จากวิธีที่ 6 โดยใช้กรด tartaric	47
49	TGA ของผลิตภัณฑ์จากวิธีที่ 6 โดยใช้กรด glutaric	48
50	TGA ของผลิตภัณฑ์จากวิธีที่ 6 โดยใช้กรด adipic	48
51	TGA ของผลิตภัณฑ์จากวิธีที่ 6 โดยใช้กรด mucic	48

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
52 TGA ของผลิตภัณฑ์จากวิธีที่ 6 โดยใช้ glucose	49
53 TGA ของผลิตภัณฑ์จากวิธีที่ 6 โดยใช้กรด citric	49
54 TGA ของผลิตภัณฑ์จากวิธีที่ 6 โดยใช้กรดซิตริกเป็นกรดแม่แบบเมื่อเปรียบเทียบกับกรดซิตริก	50
55 TGA ของผลิตภัณฑ์จากวิธีที่ 6 โดยใช้กรดทาร์ทาริกเป็นกรดแม่แบบเมื่อเปรียบเทียบกับกรดทาร์ทาริก	50
56 สเปกตรัม DRS ของวิธีที่ 1	54
57 สเปกตรัม DRS ของวิธีที่ 3	55
58 สเปกตรัม DRS ของวิธีที่ 5	56
59 สเปกตรัม DRS ของวิธีที่ 6 โดยใช้กรด succinic	57
60 สเปกตรัม DRS ของวิธีที่ 6 โดยใช้กรด malic	58
61 สเปกตรัม DRS ของวิธีที่ 6 โดยใช้กรด tartaric	59
62 สเปกตรัม DRS ของวิธีที่ 6 โดยใช้กรด glutaric	60
63 สเปกตรัม DRS ของวิธีที่ 6 โดยใช้กรด adipic	61
64 สเปกตรัม DRS ของวิธีที่ 6 โดยใช้กรด mucic	62
65 สเปกตรัม DRS ของวิธีที่ 6 โดยใช้ glucose	63
66 สเปกตรัม DRS ของวิธีที่ 6 โดยใช้กรด citric	64
67 สเปกตรัม DRS ของ SnO_2 ที่ขายตามท้องตลาด	65
68 สเปกตรัม DRS ของ SnO ที่ขายตามท้องตลาด	66
69 แผนผังของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในตัวตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจน	68
70 กราฟระหว่างกระแสกับเวลาที่ความต่างศักย์ 2 V เมื่อใช้ $\text{SnO}_2 : \text{SnSO}_4 = 1:1$, ไม่ล้างน้ำ, ฉายแสง 10 ครั้ง	69
71 กราฟระหว่างกระแสกับเวลาที่ความต่างศักย์ 2 V เมื่อใช้ $\text{SnO}_2 : \text{SnSO}_4 = 1:1$, ไม่ล้างน้ำ, ฉายแสง 15 ครั้ง	69
72 กราฟระหว่างกระแสกับเวลาที่ความต่างศักย์ 2 V เมื่อใช้ $\text{SnO}_2 : \text{SnSO}_4 = 5:1$, ไม่ล้างน้ำ, ฉายแสง 10 ครั้ง	70

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
73 กราฟระหว่างกระแสกับเวลาที่ความต่างศักย์ 2 V เมื่อใช้ $\text{SnO}_2 : \text{SnSO}_4 = 1:1$, ไม่ ล้างน้ำ, ฉายแสง 20 ครั้ง	70
74 กราฟระหว่างกระแสกับเวลาที่ความต่างศักย์ 2 V เมื่อใช้ $\text{SnO}_2 : \text{SnSO}_4 = 5:1$, ไม่ ล้างน้ำ, ฉายแสง 15 ครั้ง	70
75 กราฟระหว่างกระแสกับเวลาที่ความต่างศักย์ 2 V เมื่อใช้ SnSO_4	71
76 กราฟระหว่างกระแสกับเวลาที่ความต่างศักย์ 2 V เมื่อใช้ SnO_2	71
77 กราฟระหว่างกระแสกับเวลาที่ความต่างศักย์ 2 V เมื่อใช้ SnCl_{po}	72
78 กราฟระหว่างกระแสกับเวลาที่ความต่างศักย์ 2 V เมื่อใช้ $\text{SnCl}_{\text{NH_tart}}$	72
79 กราฟระหว่างกระแสกับเวลาที่ความต่างศักย์ 2 V เมื่อใช้ $\text{SnCl}_{\text{NH_glu}}$	72
80 กราฟระหว่างกระแสกับเวลาที่ความต่างศักย์ 2 V เมื่อใช้ $\text{SnCl}_{\text{NH_muc}}$	73
81 กราฟระหว่างกระแสกับเวลาที่ความต่างศักย์ 2 V เมื่อใช้ $\text{SnCl}_{\text{NH_gluc}}$	73
82 กราฟระหว่างกระแสกับเวลาที่ความต่างศักย์ 2 V เมื่อใช้ $\text{SnCl}_{\text{NH_cit}}$	73

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพผนวกที่	หน้า
ก1 แบบรูปรังสีเอกซ์ของSnCl ₂ po	84
ข1 สเปกตรัม DSR ของ SnO ₂ ทางการค้าระหว่าง %R กับความยาวคลื่น	86
ข2 สเปกตรัม DSR ของ SnO ₂ ทางการค้าระหว่าง Ahv ² กับ hv	87
ข3 สเปกตรัม DSR ของ SnO ₂ ทางการค้าระหว่างการดูดกลืนกับความยาวคลื่น	87

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

$\alpha(\nu)$	=	สัมประสิทธิ์การดูดกลืนที่ ν
BJH	=	Barret-Joyner-Halenda
BET	=	Brunauer Emmitt Teller
E_g	=	แถบช่องว่างทางแสง (optical band gap)
F(R)	=	ฟังก์ชัน Kubelka-Munk
IR	=	Infrared Spectroscopy
n	=	จำนวนเต็มหรือจำนวนครึ่งขึ้นกับแบบจำลองของการส่งผ่านอิเล็กตรอน (เท่ากับ $\frac{1}{2}$ เมื่อเป็นการแทนที่ชั้นแบบยีนยอม)
P	=	ความดัน ณ จุดสมดุลของการดูดซับ
P_0	=	ความดัน ณ จุดอิ่มตัวของการดูดซับ
PCD	=	Photochemical deposited
R	=	ความสะท้อน (reflectance)
SEM	=	Scanning Electron Microscopy
TGA	=	Thermo Gravimetric Analysis
TEM	=	Transmission Electron Microscopy
XRD	=	X-ray Diffraction

การเตรียมและการพิสูจน์เอกลักษณ์ของอนุภาคทินไดออกไซด์ (SnO_2) ระดับนาโนเมตร และการประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจวัดแก๊ส

Preparation and Characterization of Tin dioxide (SnO_2) Nanoparticles and Gas Sensor Application

คำนำ

โลหะดีบุก (Tin หรือ Stannum) เป็นธาตุที่เสถียร มีสัญลักษณ์เป็น Sn เกิดเป็นสารประกอบ Sn(II) และ Sn(IV) สารประกอบออกไซด์ของดีบุกมี 2 ชนิดคือ ทินมอนอกไซด์ (SnO) และ ทินไดออกไซด์ (SnO_2) ออกไซด์ชนิดหลังเสถียรกว่า แต่ถ้าเป็นตะกั่วออกไซด์ PbO เสถียรกว่า PbO_2 ทินไดออกไซด์มีคุณสมบัติเป็น n-type semiconductor ที่มีช่องว่างแถบพลังงาน (band gap) กว้าง (3.8eV) (Rockenberger *et al.*, 2000) และมีความเสถียรทางเคมีและกายภาพจึงถูกนำมาใช้ประโยชน์อย่างกว้างขวางในทางอุตสาหกรรมและเทคโนโลยีต่างๆ เช่น อิเล็กโทรดโปร่งใส (transparent electrode) ในเซลล์พลังแสงอาทิตย์ (solar cell) และในอุปกรณ์ผลึกเหลว ตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวตรวจวัดแก๊ส (gas sensor) ขั้วแอโนดของแบตเตอรี่ลิเทียม (lithium batteries) ตัวเคลือบป้องกันการกัดกร่อน (anticorrosion coating) การเตรียมทินไดออกไซด์เพื่อใช้งานต่างๆ อาจเตรียมเป็นแผ่นฟิล์มบางหรือเป็นผงขึ้นกับวิธีเตรียม นอกจากนี้ตัวแปรต่างๆ ที่เกิดขึ้นระหว่างการเตรียมมีผลต่อขนาดและลักษณะของทินไดออกไซด์ที่เกิดขึ้น ในประเทศไทยมีการผลิตแร่ดีบุก การใช้เทคโนโลยีเพิ่มคุณภาพของดีบุก โดยการเปลี่ยนให้อยู่ในสภาพสารประกอบที่นำไปใช้ประโยชน์ได้มากขึ้นทำให้มีมูลค่าเพิ่มขึ้น

วิธีการเตรียมสารประกอบออกไซด์มีหลายวิธี วิธีตกตะกอน (precipitation) เป็นวิธีที่มีค่าใช้จ่ายต่ำ Zhang ได้เตรียม SnO_2 ขนาดนาโนจากโลหะดีบุกโดยวิธีตกตะกอนและเปรียบเทียบกับ SnO_2 ที่เตรียมโดยวิธีเดียวกันแต่ใช้กรดซิตริก (citric acid) เพื่อให้ผ่านขบวนการโซลเจล วิธีไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) และวิธีเจลคอมบัสชัน (gel combustion) ใช้เตรียมโลหะออกไซด์บางชนิด วิธีโซลเจล (sol-gel) เป็นวิธีที่น่าสนใจเนื่องจากเตรียมได้ที่อุณหภูมิต่ำ สามารถเตรียมได้ที่สภาวะปกติในห้องปฏิบัติการและใช้เครื่องมือที่ไม่ซับซ้อน วิธีโซลเจลมักใช้สารตั้งต้นเป็นโลหะอัลคอกไซด์ (metal alkoxide) ซึ่งเกิดปฏิกิริยา hydrolysis และ condensation ได้โซลของโลหะออกไซด์ที่มีขนาดนาโน การเตรียมวิธีนี้มีประสิทธิภาพสูงแต่มีข้อเสียตรงที่โลหะอัลคอก

ไฮด์มีราคาแพงและส่วนใหญ่ของไวต่อความชื้นและแสงทำให้การเก็บรักษาสารมีความยุ่งยาก นอกจากนี้ โลหะอัลคอกไซด์บางตัวไม่มีการผลิตขายในท้องตลาด จึงได้มีการพัฒนาวิธีการเตรียมวิธีอื่นๆที่ไม่ต้องใช้โลหะอัลคอกไซด์ มีการพัฒนาวิธีเตรียมโดยใช้ transition metal oxide aerogel, silicate aluminate gels และ lanthanide silicate gels (Tillotson *et al.*, 1994) โดยใช้ propylene oxide ในการทำหน้าที่เป็นสารกระตุ้นการเกิดเจล (gelation promoter) นอกจากนี้การลดคาร์บอนซิลิกส่งผลต่อรูปร่างของโลหะออกไซด์เช่น Mokoena ได้นำกรดทาร์ทาริกมาใช้ในการสังเคราะห์ SiO_2 ที่มีรูปร่างเป็นท่อ (Mokoena *et al.*, 2003)

ในงานวิจัยนี้จึงสนใจวิธีเตรียมแบบโซลเจลโดยใช้เกลือของดีบุกและ propylene oxide เป็นสารกระตุ้นในการเกิดเจล จากการค้นคว้าเอกสารพบว่าไม่มีการศึกษาว่ากรดใดคาร์บอนซิลิกมีอิทธิพลต่อรูปร่างของออกไซด์หรือไม่ งานวิจัยนี้จึงเตรียมทินไดออกไซด์โดยใช้กรดใดคาร์บอนซิลิกเป็นแม่แบบเพื่อศึกษาว่ากรดอินทรีย์ที่มีจำนวนคาร์บอนและหมู่ OH ไม่เท่ากันจะมีผลต่อการเกิดและรูปลักษณะของทินไดออกไซด์อย่างไร

เมื่อได้ SnO_2 ด้วยธาตุบางชนิดเช่น In, F และ Sb ทำให้การนำไฟฟ้าและความโปร่งแสงในช่วงที่ตามองเห็นเพิ่มขึ้น ซึ่งรู้จักกันในนาม TCO (transparent conductive oxide) ปัจจุบันตัวตรวจวัดแก๊สได้รับความสนใจมาก คุณสมบัติหลักของตัวตรวจวัดแก๊สคือ สภาพไว (sensitivity), การคัดเลือก (selectivity) และการผลิตซ้ำ (reproductively) คุณสมบัติเหล่านี้ขึ้นกับขนาดของผลึกและพื้นที่ผิว ตัวตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนชนิดต่างๆมีการใช้งานที่อุณหภูมิสูง (Korotcenkov *et al.*, 2003; Matsushima *et al.*, 2003; Ryzhikov *et al.*, 2005) Ichimura ได้เตรียมตัวตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนโดยใช้ทินไดออกไซด์พบว่าสามารถทำงานได้ดีที่อุณหภูมิห้อง ในงานวิจัยนี้จึงได้สร้างตัวตรวจวัดแก๊สโดยใช้ทินไดออกไซด์ที่เตรียมได้และทดสอบประสิทธิภาพ

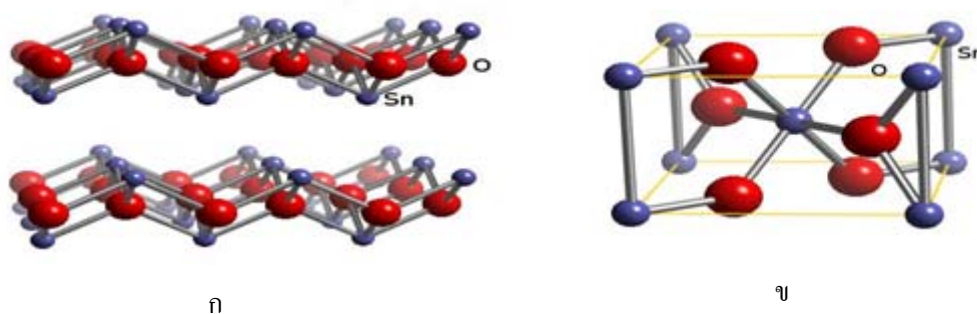
วัตถุประสงค์

1. ศึกษาถึงปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อสถานะในการเตรียมของ SnO_2 เพื่อให้ได้ขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตร
2. ตรวจสอบเอกลักษณ์และสมบัติทางเคมีและกายภาพของทินไดออกไซด์โดยเทคนิค X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM), Transmission Electron Microscope (TEM) Infrared และ Raman Spectroscopy, Thermo Gravimetric Analysis (TGA) และ Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS)
3. ประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจวัดแก๊ส

การตรวจเอกสาร

ทินไดออกไซด์มี 2 ชนิดคือ ทินมอนอกไซด์และทินไดออกไซด์ ทินมอนอกไซด์ (SnO) มีลักษณะเป็นผงสีดำและเสถียรที่อุณหภูมิห้อง SnO มีโครงสร้างแบบเทตระโกนัล (ภาพที่ 1) ช่องว่างแถบพลังงานอิเล็กทรอนิกส์ (electronic band gap) มีค่าอยู่ในช่วง 2.5 ถึง 3.0 eV

ทินไดออกไซด์ (SnO_2) มีโครงสร้างแบบแคสซิเทไรต์ (cassiterite structure) หรือรูไทล์ (rutile type structure) มีลักษณะเป็นผงสีขาวและอาจมีสีเทา SnO_2 มีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดที่มีการขาดออกซิเจน (oxygen-deficient n-type semiconductor) เนื่องจากช่องว่างแถบพลังงานของทินมอนอกไซด์ (2.5 – 3 eV) มีค่าสูงกว่าของทินไดออกไซด์ (3.8 eV) จึงนิยมนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจวัดแก๊ส (gas sensor) กระจกความร้อน (heat mirror) อิเล็กโทรดโปร่งใส (transparent electrode) ในเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์และอุปกรณ์ด้าน opto-electronic



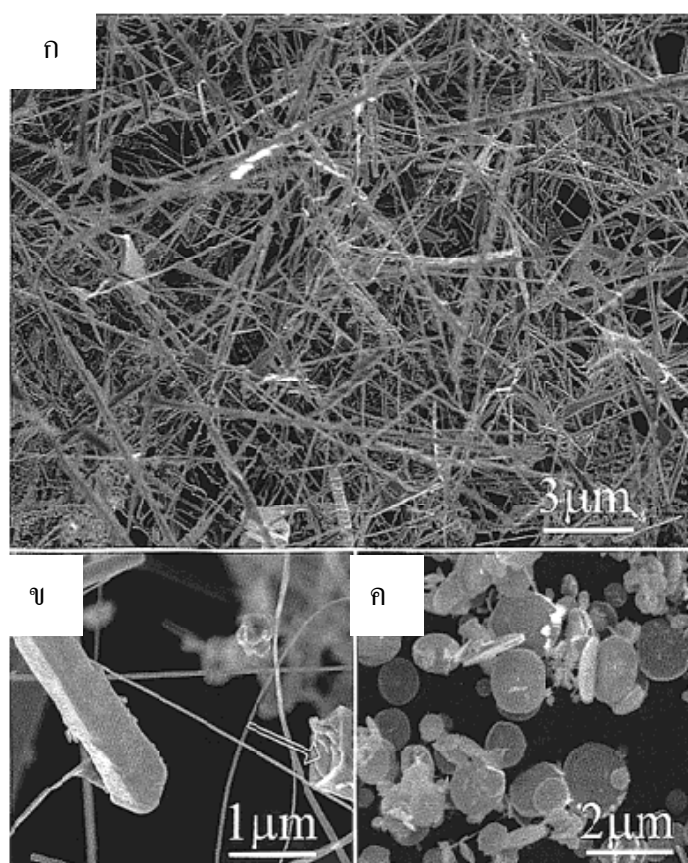
ภาพที่ 1 โครงสร้างของ ก) SnO และ ข) SnO_2

ที่มา : Winter (2008)

วิธีเตรียม SnO_2 ที่มีขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตรมีหลายวิธี วิธีที่นิยมได้แก่ 1) การระเหยด้วยความร้อน (thermal evaporation) เป็นการเผาสารตั้งต้นในเตาแบบท่อ (tube furnace) 2) วิธีไฮโดรเทอร์มอลและโซลโวเทอร์มอล (hydrothermal and solvothermal) เป็นวิธีที่ใช้อุณหภูมิและความดันสูง ต้องมีตัวทำละลายซึ่งอาจเป็นน้ำหรือตัวทำละลายสารอินทรีย์ 3) วิธีโซลเจล (sol-gel process) และ 4) วิธีตกตะกอน (precipitation)

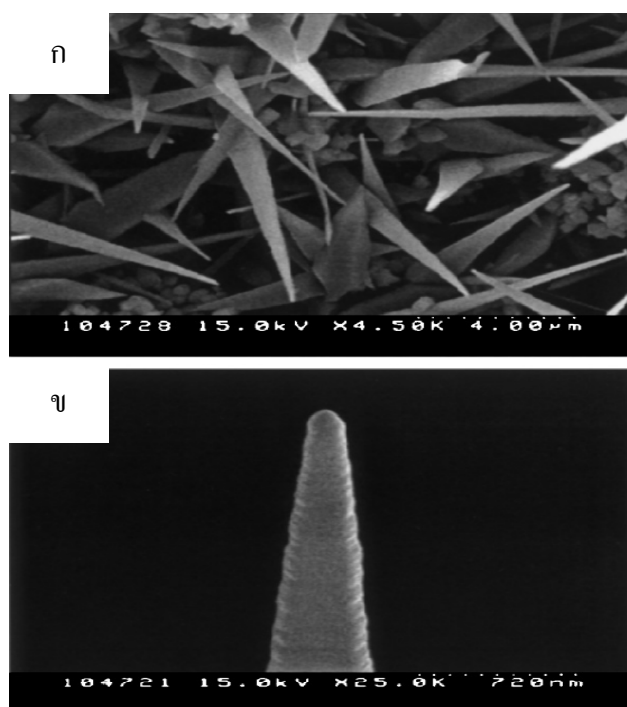
วิธีระเหยด้วยความร้อน

วิธีนี้ต้องวางสารตั้งต้นที่ต้องการในท่ออะลูมินาหรือควอทซ์ภายในเตาแล้วเผาที่อุณหภูมิสูงภายใต้สภาวะบรรยากาศที่ต้องการ Dai และคณะได้เตรียม SnO_2 ที่มีรูปร่างเป็นเส้นลวดนาโน (nanowire) ริบบิ้น (nanoribbon) และหลอดนาโน (nanotube) (ภาพที่ 2) โดยเผาสารผสม Sn และ SnO ที่ $1050 - 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน (Dai *et al.*, 2002) เมื่อเผาผงดิบที่ $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ในเตาที่ผ่านอากาศเข้าไปได้ SnO_2 ที่มีลักษณะเป็นเส้นด้าย (ภาพที่ 3) (Kim and Shim, 2006) การเตรียม SnO_2 ที่มีลักษณะเป็นแผ่นทำได้โดยวิธีนี้เช่นกันโดยการเผา SnO_2 ที่ $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ภายใต้สภาวะแบบอากาศเฉื่อย (ภาพที่ 4) (Dai *et al.*, 2002) SnO_2 ที่มีลักษณะเป็นเส้น (belt) เตรียมได้โดยเผาผงดิบที่อุณหภูมิ $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ภายใต้สภาวะบรรยากาศแบบออกซิไดซ์ (ภาพที่ 5) (Gao and Wang, 2008)

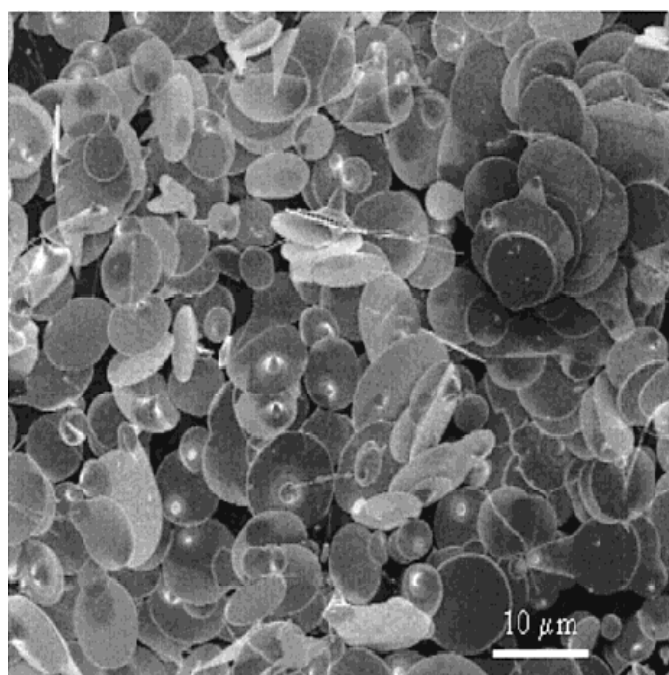


ภาพที่ 2 ภาพ SEM ของ SnO_2 โดยใช้วิธีของ Dai และคณะ ก) สัณฐานวิทยาเป็นเส้น ข) ภาพขยายจาก ก, ค) SnO_2 ที่มีรูปร่างแบบดิสก์

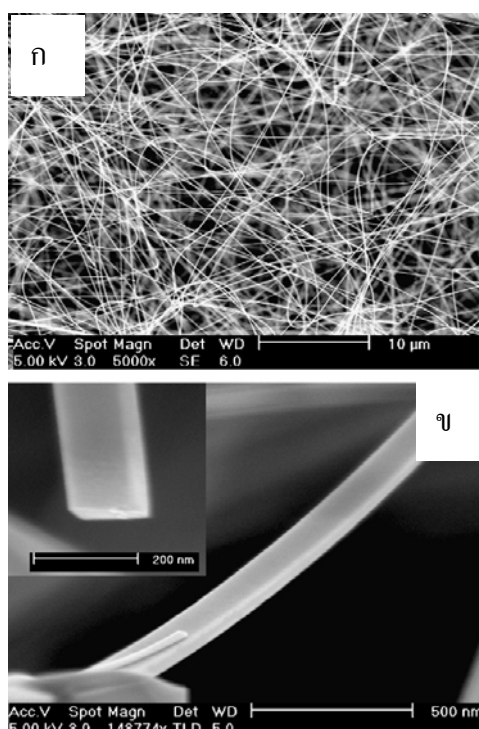
ที่มา : (Dai *et al.*, 2002)



ภาพที่ 3 ภาพ SEM ของ SnO_2 โดยใช้วิธีของ Kim และ Shim ก) เมื่อมองจากด้านบน ข) ภาพ SEM ที่กำลังขยายสูง
ที่มา : (Kim and Shim, 2006)



ภาพที่ 4 ภาพ SEM ของ SnO_2 โดยวิธีของ Dai และคณะ โดยมีสัณฐานวิทยาเป็นแผ่น
ที่มา : (Dai *et al.*, 2002)



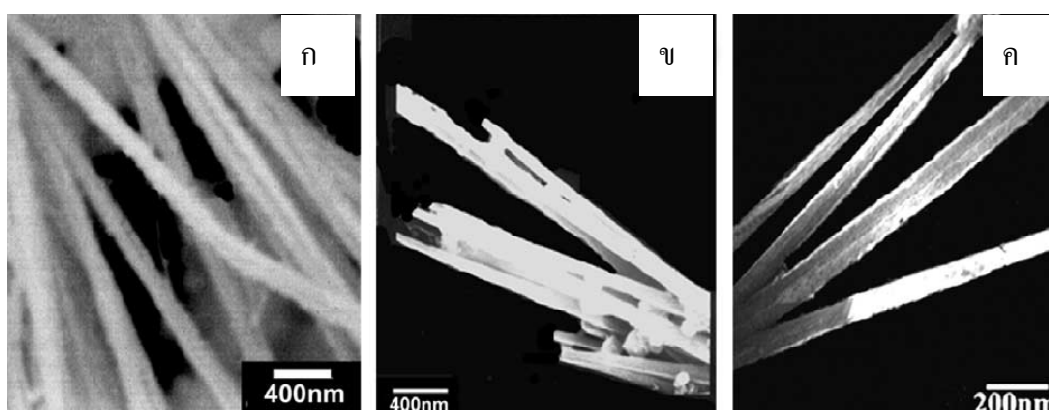
ภาพที่ 5 ภาพ SEM ของ SnO_2 โดยใช้วิธีของ Gao และ Wang ก) ภาพ SEM กำลังขยายต่ำ ข) ภาพ SEM กำลังขยายสูง ภาพแทรก ข) ปลายสุดของเส้นซึ่งมีลักษณะเป็นรูปสี่เหลี่ยมมุมฉาก ที่มา : (Gao and Wang, 2008)

วิธีไฮโดรเทอร์มอลและโซลโวเทอร์มอล

SnO_2 ที่เตรียมโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลมักมีลักษณะเป็นแท่งนาโน (nanorod) ปฏิกริยาอาจเกิดขึ้นในน้ำหรือตัวทำละลายอื่นๆ การเตรียมที่ใช้ CTAB (cetyltrimethylammonium bromide) เป็นแม่แบบ ทำได้โดยไม่ต้องใช้อุณหภูมิสูงมาก วิธีนี้เรียกว่า template-directed method (Guo, C., *et al.*, 2004; Firooz *et al.*, 2008; Chen and Gao, 2004) ภาพที่ 6-8 แสดงภาพโครงสร้างจุลภาคของ SnO_2 ที่เตรียมได้โดยใช้ CTAB เมื่อละลาย SnCl_4 ในสารละลาย NaOH เกิดเป็น Sn(OH)_4 ซึ่งมีสมบัติเป็น amphoteric hydroxide เมื่อ Sn(OH)_4 ละลายในสารละลายเบสได้ Sn(OH)_6^{2-} จะดึงดูดกับไอออน CTA^+ จาก CTAB ที่เติมลงไป เกิดคู่อิออน $\text{CTA}^+-\text{Sn(OH)}_6^{2-}$ ในลักษณะโครงสร้างแบบแซนวิช (sandwich like structure) ช่องว่างภายในทำหน้าที่เป็น micro reactor เป็นแหล่งเกิดแท่งนาโน Hu และคณะใช้ PVA (polyvinylalcohol) แทน CTAB (ภาพที่ 9) และได้อธิบายกลไกการทำหน้าที่ของ PVA ว่าเป็นแม่แบบให้เกิด SnO_2 ในช่องว่างระหว่างชั้นของโมเลกุล PVA ที่ดึงดูดกันด้วยพันธะไฮโดรเจน เรียกวิธีเตรียมนี้ว่า PVA-assited solvothermal method (Hu *et al.*, 2004)

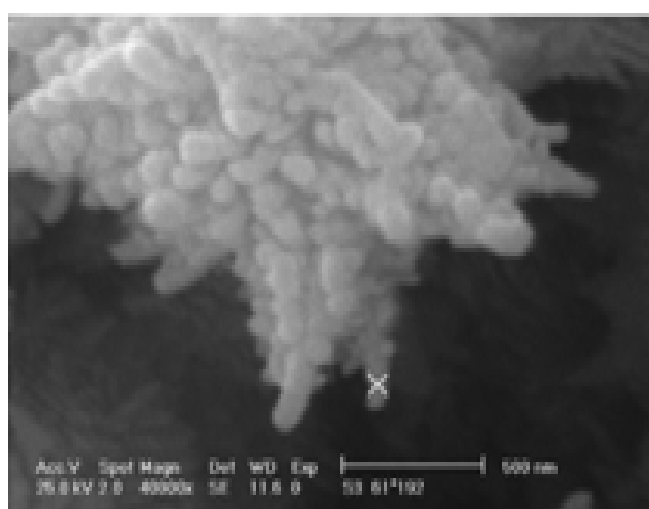
ต่อมา Cheng และคณะ ได้รายงานการใช้โพลิเมอร์ชนิด polyacrylic acid (PAA) และใช้น้ำ

เป็นตัวทำละลาย ชั้นแรกของปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลสารเชิงซ้อน $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ สลายตัวอย่างรวดเร็วกลายเป็น SnO_2 ซึ่งจะรวมตัวเป็นก้อนกลมเพื่อลดพื้นที่ผิวให้น้อยที่สุด เกิดอนุภาคนาโนในสารละลายคอลลอยด์ ขณะเดียวกัน SnO_2 เกิดปฏิสัมพันธ์กับหมู่ COO^- ใน PAA ทำให้ SnO_2 จำนวนมากมาเกาะกับ PAA กลายเป็น nanocone (ภาพที่ 10) (Cheng *et al.*, 2006) Xia และคณะได้เตรียมโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่ไม่ใช่แม่แบบได้ SnO_2 ที่มีลักษณะเป็น nanorod เช่นกัน (Xia *et al.*, 2007)



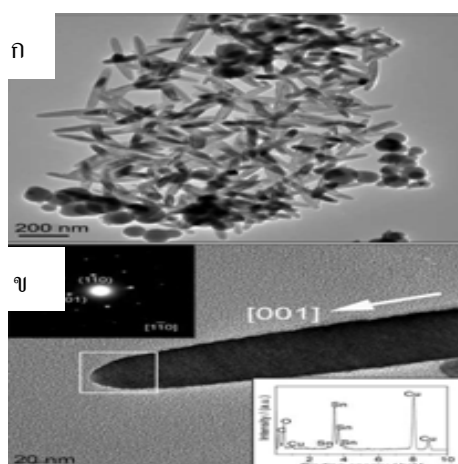
ภาพที่ 6 ภาพ SEM ของ SnO_2 โดยใช้วิธีของ Guo และคณะ เมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่างกัน ก) ความเข้มข้น ≥ 0.06 , ข) ความเข้มข้นเท่ากับ 0.03, ค) ความเข้มข้นเท่ากับ 0.015 M

ที่มา : (Guo *et al.*, 2004)



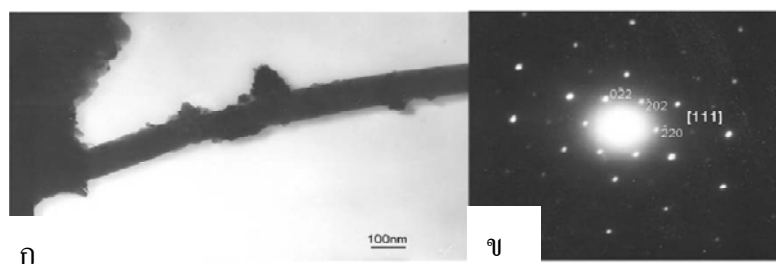
ภาพที่ 7 ภาพ SEM ของ SnO_2 ที่เตรียมโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

ที่มา : (Firooz *et al.*, 2008)



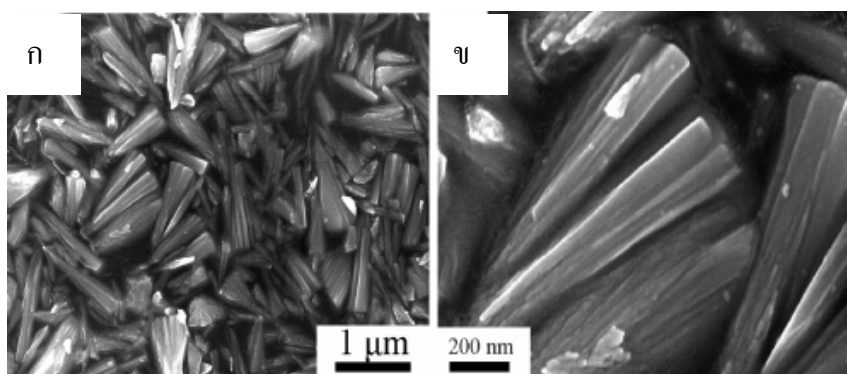
ภาพที่ 8 ภาพ (ก) TEM ของ SnO_2 โดยใช้ CTAB เป็นแม่แบบและ (ข) ภาพ TEM โดยใช้กำลังขยายที่สูง ภาพแทรกด้านบนคือ SAED และภาพแทรกด้านล่างคือสเปกตรัม EDS

ที่มา : (Chen and Gao, 2004)



ภาพที่ 9 ภาพ TEM ของ SnO_2 โดยใช้ PVA เป็นแม่แบบ ก) สันฐานวิทยาของ SnO_2 เป็นแท่ง, ข) อิเล็กตรอนดิฟแฟรกชัน (electron diffraction) จากภาพในข้อ ก

ที่มา : (Hu *et al.*, 2004)



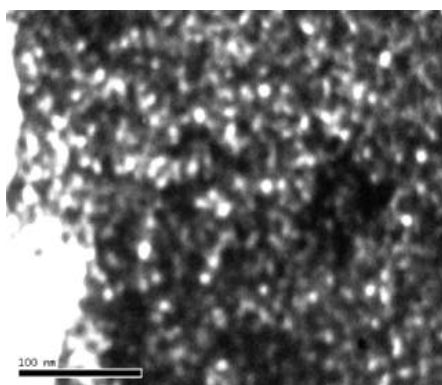
ภาพที่ 10 ภาพ SEM ของ SnO_2 โดยใช้ PAA เป็นแม่แบบ ก) ข) ภาพ SEM โดยใช้กำลังขยายที่สูง

ที่มา : (Cheng *et al.*, 2006)

วิธีโซลเจล

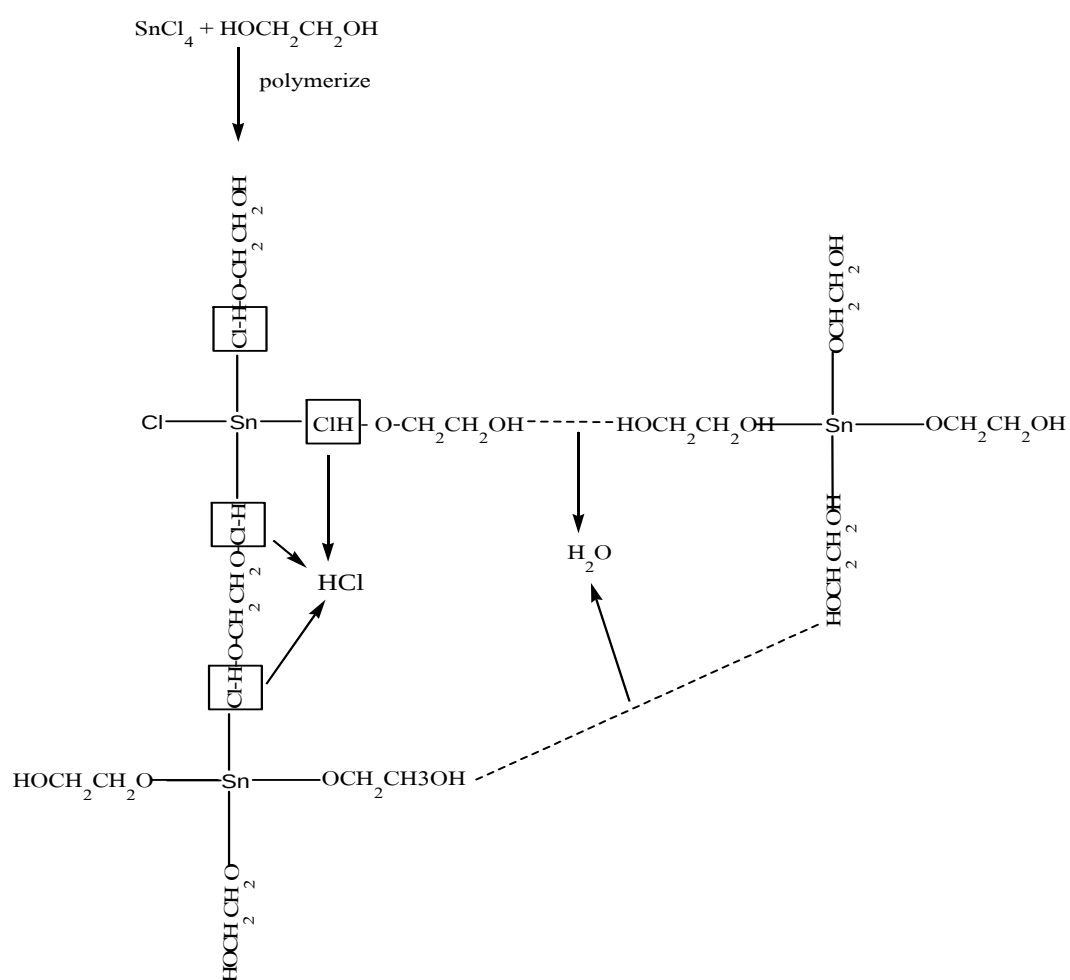
วิธีการ โซลเจล (sol-gel method) เป็นวิธีที่ได้รับความนิยมเนื่องจากได้สารที่มีความบริสุทธิ์สูง สามารถเตรียมที่อุณหภูมิต่ำและสามารถนำไปประยุกต์ในการผลิตแผ่นฟิล์มบางได้ การศึกษาพัฒนาเทคนิคนี้มีจุดประสงค์หลายอย่างเช่นให้ได้ฟิล์มบางที่มีคุณภาพ ได้ขนาดของอนุภาคและพื้นที่ผิวที่ต้องการและพัฒนาสถานะการเตรียมให้มีต้นทุนต่ำ สารตั้งต้นที่ใช้ทั่วไปอาจเป็นทินอัลคอกไซด์ (tin alkoxide) และทินเตตระคลอไรด์ (tin tetrachloride) เนื่องจากสารประกอบทินอัลคอกไซด์ไวต่อความชื้น ความร้อนและแสงมาก กระบวนการเก็บและการเตรียมต้องทำภายใต้สถานะที่แห้งและเฉื่อยทำให้ไม่สะดวกต่อการเก็บและการใช้งานทำให้มีค่าใช้จ่ายสูง การใช้ทินเตตระคลอไรด์แทนจะแก้ปัญหานี้ได้ Deng และ Hossenloop เตรียมออกไซด์ผสม (SnO และ SnO_2) โดยใช้ SnCl_4 กับ NH_4OH เมื่อเติม NH_4OH ลงใน SnCl_4 จะเกิดตะกอน $\text{Sn}(\text{OH})_4$ ซึ่งละลายในเบสได้ $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ เมื่อแคลไซน์ได้ผง SnO_2 (ภาพที่ 11) (Deng and Hossenloop, 2005)

ในกระบวนการโซลเจลปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) และปฏิกิริยาการรวมตัว (condensation) เกิดขึ้นเร็วมาก ทำให้เกิดตะกอนจึงต้องป้องกันมิให้เกิดตะกอนเร็วเกินไปต้องปล่อยให้เกิดโซลหรือเจลก่อน การเติมลิแกนด์อินทรีย์ที่ทำหน้าที่คีเลตและสะพานเชื่อมจะช่วยให้การไฮโดรไลซิสและการรวมตัวเกิดช้าลง มีรายงานการใช้สารประกอบอินทรีย์ชนิดต่างๆเช่นเดิม ethylene glycol เพื่อทำหน้าที่เป็นคีเลต ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังภาพที่ 12 (Zhang and Liu, 1999) Santos และคณะเติม Trion เป็นคีเลตในการเตรียม SnO_2 (Santos et al., 2004) Zhang และ Gao ใช้สารตั้งต้นเป็นโลหะดีบุกโดยละลายโลหะด้วยกรด HNO_3 เกิดไอออน Sn^{4+} ก่อนแล้วใช้กรดซิตริกเป็นตัวถ่วงการไฮโดรไลซิสและการรวมตัว เมื่อเปรียบเทียบขนาดของ SnO_2 ที่ได้จากปฏิกิริยาที่ใช้และไม่ใช้กรดซิตริกพบว่า SnO_2 ที่ได้จากการใช้กรดมีขนาดเล็กกว่า SnO_2 ที่ได้จากการไม่ใช้กรดดังภาพที่ 13 (Zhang and Gao., 2004) Toupance และคณะได้สังเคราะห์ SnO_2 โดยใช้อนุพันธ์ bis (triprop-1-ynylstannyl) alkyl และ -aryl เป็นสารตั้งต้นในกระบวนการโซลเจล อนุพันธ์ที่ศึกษามี 3 ตัวแตกต่างกันตรงกลุ่ม Sp ดังภาพที่ 14 ได้ผลิตกันต์เป็นเจลที่เป็นอสัณฐาน ไม่มีรูพรุนและมีพื้นที่ผิวดำ เมื่อให้ความร้อน 400 – 500 °C แก่เจล ผลที่ได้เป็น SnO_2 ที่เป็น nanoporous cassiterite (Toupance et al., 1994)



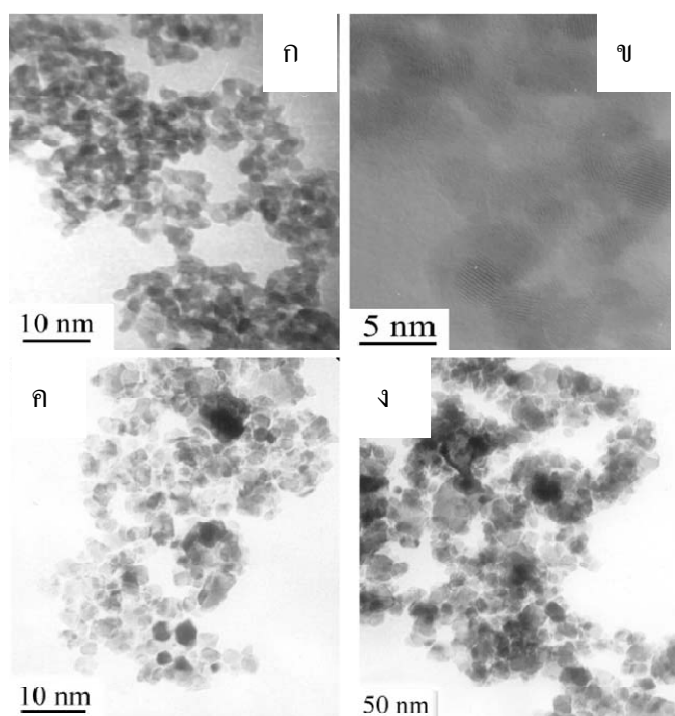
ภาพที่ 11 ภาพ TEM ของ SnO_2 โดยใช้วิธีของ Dhage และ Hossenloop

ที่มา : (Deng and Hossenloop, 2005)



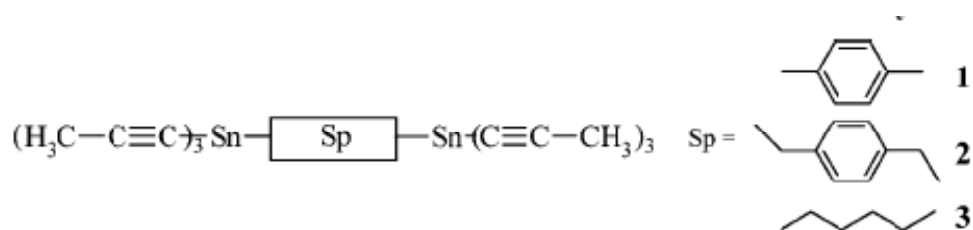
ภาพที่ 12 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการโซลเจลโดยใช้เอทิลีนไกลคอล

ที่มา : (Zhang and Liu, 1999)



ภาพที่ 13 ภาพ TEM ของ SnO_2 โดยใช้วิธีของ Zhang และ Gao ก) และ ข) SnO_2 ที่ได้จากปฏิกิริยาที่ใช้ใช้กรดซัลฟิวริก ค) และ ง) SnO_2 ที่ได้จากปฏิกิริยาที่ไม่ใช่ใช้กรดซัลฟิวริก

ที่มา : (Zhang and Gao, 2004)



ภาพที่ 14 อนุพันธ์อัลคิลและอัลริลของ Bis(triprop-1-ynylstannyl) ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียม SnO_2 โดยวิธีโซลเจล กลุ่ม sp มี 3 กลุ่มคือ 1 = p-phenylene, 2 = p-xylene, 3 = butylenes

ที่มา : (Toupance *et al.*, 1994)

วิธีตกตะกอน

วิธีที่ใช้สารตั้งต้นเป็น SnCl_4 หรือ SnCl_2 ทำปฏิกิริยากับ NH_4OH ได้ SnO_2 เป็นจำนวนมาก และมีพื้นที่ผิวดำ ไม่สามารถเตรียม SnO_2 ที่มีพื้นที่ผิวที่สูงได้โดยวิธีนี้ ต้องมีการดัดแปลงใช้เบสอื่นๆเช่นยูเรีย (Acarbas *et al.*, 2007; Hagemeyer *et al.*, 2007)

ตัวตรวจวัดแก๊ส

SnO_2 เป็น semiconductive oxide นำมาใช้เป็น gas sensitive resistor โดยปกติในอากาศ SnO_2 มีการนำไฟฟ้าต่ำแต่จะเพิ่มมากขึ้นเมื่อมี reducing gas เช่น H_2 , CO และโมเลกุลอินทรีย์ จึงใช้เป็นตัวตรวจวัดแก๊สที่รั่วไหลออกมา กลไกของการตรวจวัดมีพื้นฐานมาจากการเปลี่ยนแปลงของ electrical conductance ของ SnO_2 เมื่อถูกกับแก๊สต่างๆ ในอากาศแก๊สออกซิเจนถูกดูดซับบนผิวของตัวตรวจวัดทำให้การนำไฟฟ้าลดลง เมื่อสัมผัสกับแก๊สที่มีสมบัติเป็นตัวรีดิวซ์เช่น H_2 รีดิวซ์แก๊สจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนบนผิวทำให้การนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ดังนั้นปริมาณของรีดิวซ์แก๊สจึงสะท้อนการเปลี่ยนแปลงปริมาณการนำไฟฟ้าของตัวตรวจวัดแก๊ส การเตรียมฟิล์มบางของ SnO_2 บนตัวตรวจวัดแก๊สต้องมีพื้นที่ผิวมาก เทคนิคการเตรียมฟิล์มบางจึงมีหลายเทคนิคเช่น

1. ดิ๊ป โคลดิง (dip coating) (Lada *et al.*, 1994; Wang *et al.*, 2008; Senguttuvan and Malhotra, 1996; Kundu and Biswas, 2005)
 2. การฉาบด้วยโลหะ (sputtering) (Yang *et al.*, 2007; Han *et al.*, 2007; Saadeddin *et al.*, 2007)
 3. ดอกเตอร์เบลด (doctor blade) (Gross *et al.*, 2007)
 4. สปิน โคลดิง (spin coating) (Daoudi *et al.*, 2003)
 5. สเปรย์ ไพโรไลซิส (spray pyrolysis) (Luyo *et al.*, 2007)
 6. การสะสมแบบไอ (vapor deposit) (Matsui *et al.*, 2003; Park *et al.*, 1998)
- ปัจจุบันยังมีการวิจัยพัฒนาการเตรียมฟิล์มบาง

อุปกรณ์และสารเคมี

อุปกรณ์

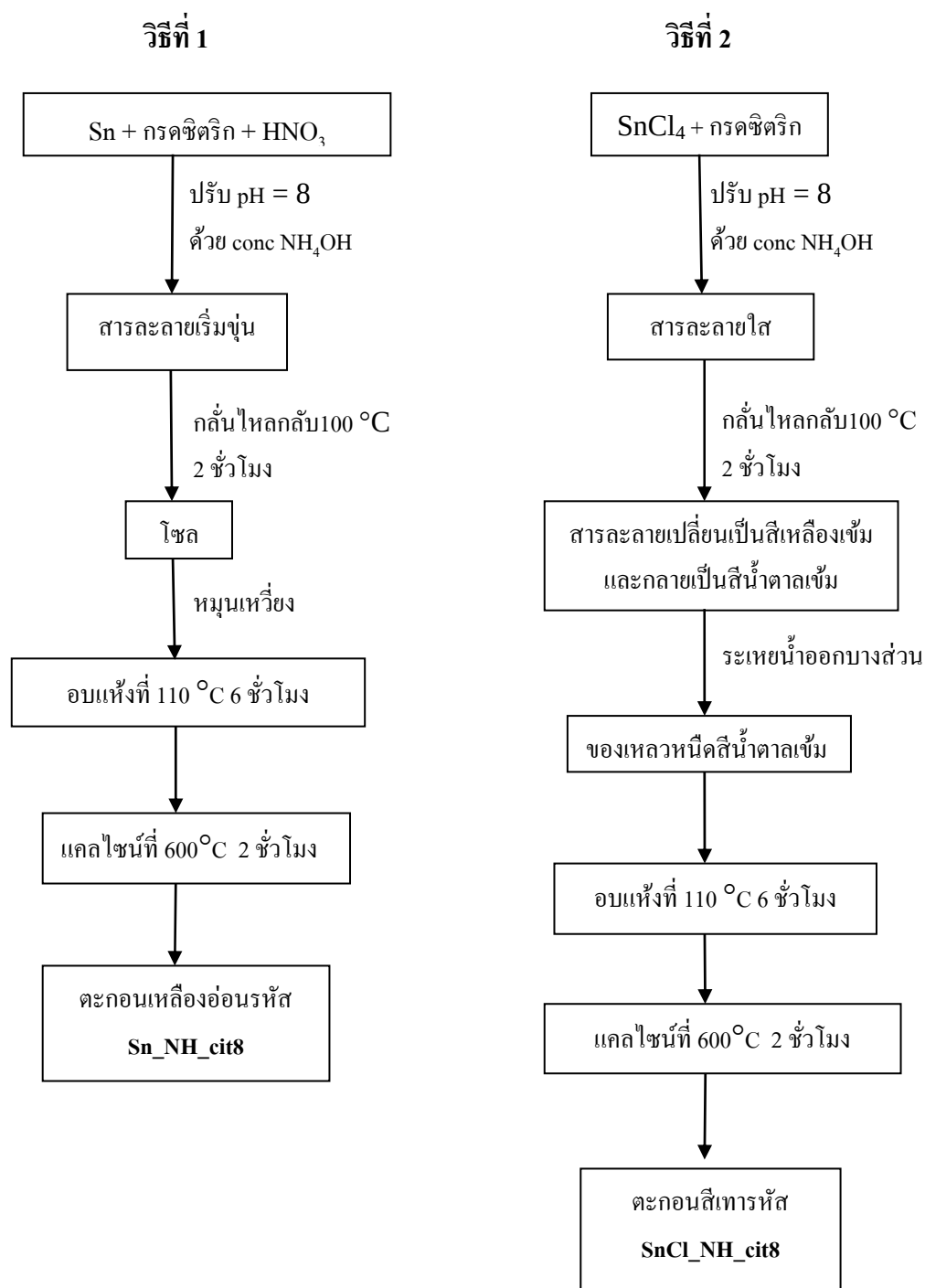
1. ขวดรูปชมพู่ขนาด 250 ml
2. ขวดก้นกลม
3. กระดาษ pH
4. เครื่องทำความร้อน
5. ปิเปต
6. บิวเรต
7. บีกเกอร์
8. แท่งคน
9. เตาอบ
10. เตาเผา
11. เครื่องเขย่า
12. กระจกสไลด์
13. X-ray Fluorescence (XRF) รุ่น ED – 2000
14. X-ray Diffraction Spectroscopy (XRD) รุ่น Miniflex Rigaku
15. Infrared Spectroscopy (IR) รุ่น Bruker Equinox 55
16. Raman Spectroscopy รุ่น Renishaw 2000
17. Scanning Electron Microscopy (SEM) รุ่น JEOL JSM-6310F
18. Transmission Electron Microscopy (TEM) รุ่น JEM-2010
19. Thermo gravimetric analysis (TGA) รุ่น Mettler TGA sdta 851
20. Brunauer Emmitt Teller analysis (BET) รุ่น ASAP 2020
21. 500 W high pressure mercury arc-lamp
22. Vacuum evaporator รุ่น ULVAC SINKU KIKO
23. Semiconductor parameter analysis รุ่น Hewlett Packard 4155A

สารเคมี

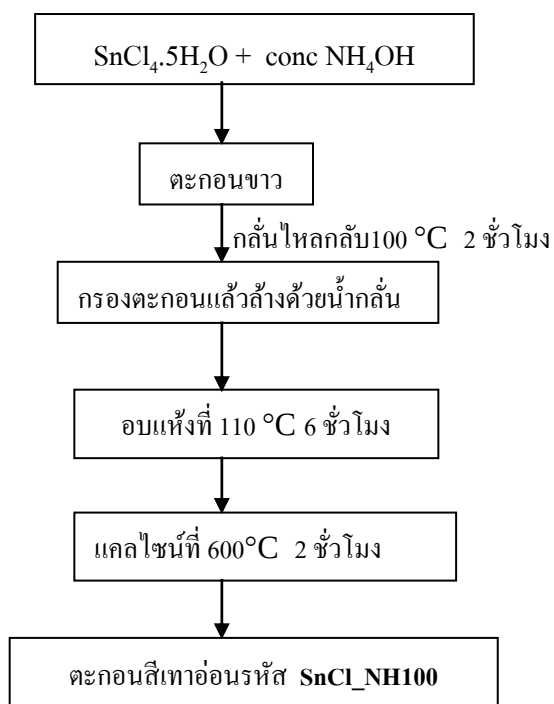
1. $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (reagent grade; Baker analyzed)
2. conc. NH_4OH (reagent grade; J.T. Baker)
3. เอทานอล (analytical reagent grade; Merck)
4. propylene oxide (for synthesis; Merck)
5. เม็ดดีบุก (extra pure; Merck)
6. กรดซักซินิก (succinic acid, analytical reagent grade; Mag & Baker LTD)
7. กรดมาลิก (malic acid, reagent grade; Fluka)
8. กรดทาทาริก (tartaric acid, analytical reagent grade; Fluka)
9. กรดกลูทาริก (glutaric acid, reagent grade; Fluka)
10. กรดอะดิปิก (adipic acid, analytical reagent grade; Fluka)
11. กรดมูซิก (mucic acid, reagent grade; Aldrich)
12. กลูโคส (glucose, reagent grade; Aldrich)
13. กรดซิตริก (citric acid, analytical reagent grade; UNIVAR)

วิธีทดลอง

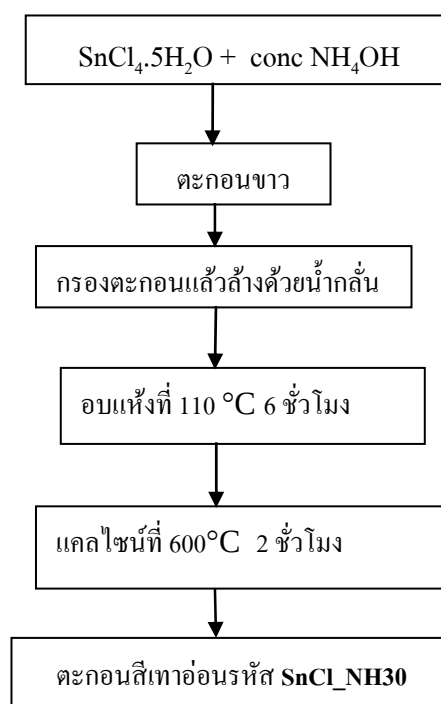
สารตั้งต้นที่ใช้ในการศึกษาคือโลหะดีบุก (Sn) และ SnCl_4 ในงานวิจัยได้ทำการทดลองเตรียมโดยประยุกต์วิธีของ Zhang (Zhang and Gao, 2004) Gash (Gash *et al.* 2001) และ Santos (Santos *et al.* 2004) และวิธีที่ใช้กรดคาร์บอกซิลิกแบบต่างๆที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอมและหมู่ OH^- ไม่เท่ากันเป็นแม่แบบ ในงานวิจัยนี้ได้ทำการทดลองทั้งหมด 6 วิธีตามแผนภาพด้านล่างนี้



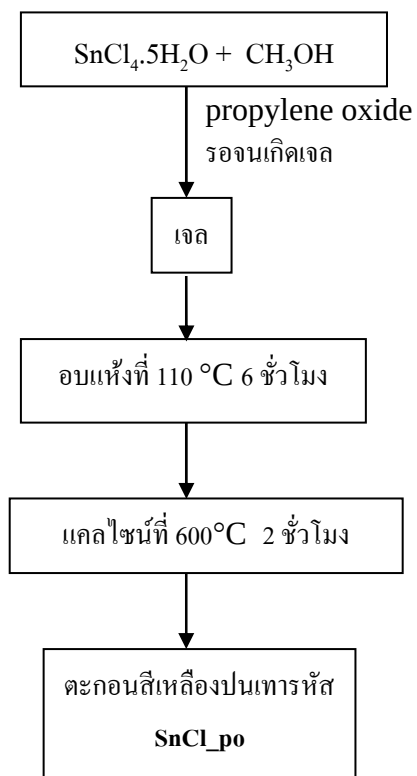
วิธีที่ 3



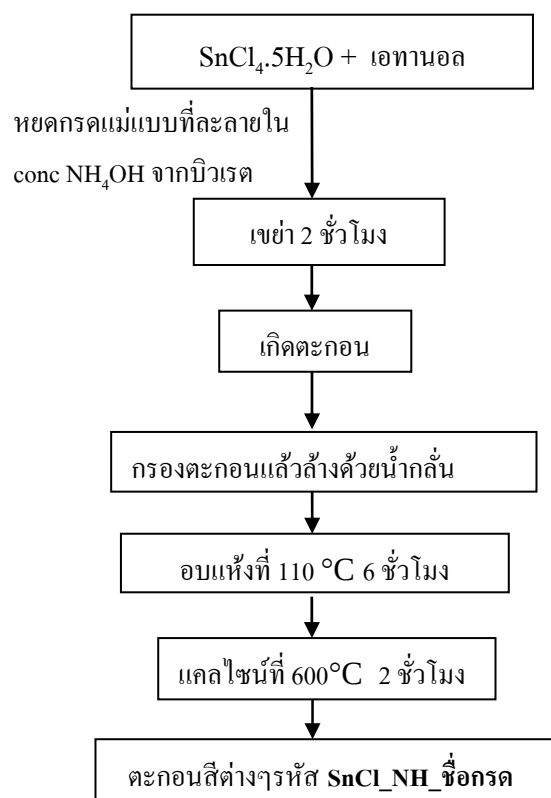
วิธีที่ 4



วิธีที่ 5



วิธีที่ 6



1. การเตรียมทินไดออกไซด์

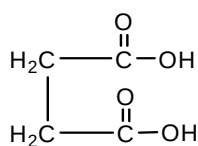
วิธีที่ 1 และ 2 ประยุกต์วิธีของ Zhang โดยใช้โลหะดีบุกเป็นสารตั้งต้นในวิธีที่ 1 และใช้ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ เป็นสารตั้งต้นในวิธีที่ 2 ทั้งสองวิธีทำใน pH 8

วิธีที่ 3 และ 4 ประยุกต์วิธีของ Santos ใช้ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ เป็นสารตั้งต้น ทำปฏิกิริยาที่ $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (วิธีที่ 3) และที่อุณหภูมิ $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (วิธีที่ 4)

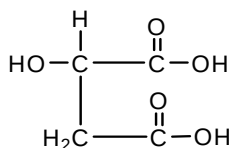
วิธีที่ 5 ประยุกต์วิธีของ Gash ใช้ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ เป็นสารตั้งต้นและได้ propylene oxide เป็น gelling agent

วิธีที่ 6 ใช้ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ เป็นสารตั้งต้นและใช้กรดไดคาร์บอกซิลิกแบบต่างๆที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอมและหมู่ OH ต่างกันเป็นแม่แบบ กรดที่ใช้ในการทดลองซึ่งต่อไปนี้จะเรียกว่ากรดแม่แบบมี 3 กลุ่มดังนี้

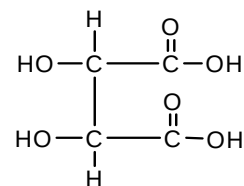
กลุ่มที่ 1 กรดไดคาร์บอกซิลิกที่มีอะตอมคาร์บอน 4 อะตอม (C-4)



succinic acid

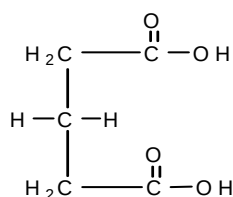


malic acid



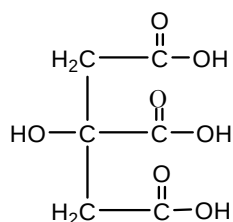
tartaric acid

กลุ่มที่ 2 กรดไดคาร์บอกซิลิกที่มีอะตอมคาร์บอน 5 อะตอม (C-5)

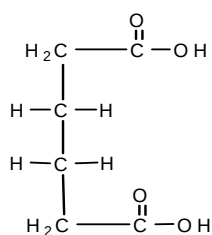


glutaric acid

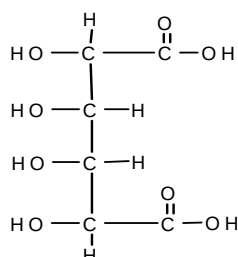
กลุ่มที่ 3 กรดไดคาร์บอกซิลิกที่มีอะตอมคาร์บอน 6 อะตอม (C-6) และกลูโคส



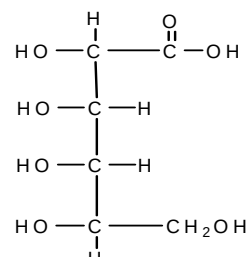
citric acid



adipic acid



mucic acid



glucose

2. รายละเอียดวิธีการเตรียม

วิธีที่ 1 ประยุกต์วิธีของ Zhang (Zhang and Goe, 2004) ใช้เม็ดดีบุก กรด citric และ conc NH_4OH เป็นสารตั้งต้น

ละลายโลหะดีบุก 1 กรัม (8.43×10^{-3} mol) และผงกรด citric 2.26 กรัม (0.0107 mol) ใน 8 M HNO_3 คนจนกระทั่งเม็ดดีบุกละลายหมด ได้สารละลายใส เติม conc NH_4OH เพื่อปรับให้ pH ของสารละลาย เท่ากับ 8 สารละลายเริ่มขุ่น กลั่นใหม่กลับที่ 100°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แยกโซลที่ได้โดยการหมุนเหวี่ยง แยกตะกอนและล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นแล้วนำไปอบแห้งที่ 110°C 6 ชั่วโมง และแคลไซน์ที่ 600°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปวิเคราะห์และตรวจเอกลักษณ์ทางเคมีและกายภาพ

วิธีที่ 2 ประยุกต์วิธีของ Zhang (Zhang and Goe, 2004) ใช้ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ กรด citric และ conc NH_4OH เป็นสารตั้งต้น

ละลาย $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1 กรัม (2.85×10^{-3} mol) และผงกรด citric 2.26 กรัม (0.0107 mol) ใน น้ำ คนจนกระทั่ง $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ละลายหมด ได้สารละลายใส จากนั้นเติม conc NH_4OH เพื่อปรับให้ pH ของสารละลาย เท่ากับ 8 ได้สารละลายใส กลั่นใหม่กลับที่ 100°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง สารละลายเริ่มเปลี่ยนจากใสไม่มีสีเป็นสีเหลืองเข้มและเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลเข้มในที่สุด เมื่อนำไประเหยน้ำออกบางส่วนได้ของเหลวหนืดสีน้ำตาลเข้ม อบแห้งที่ 110°C 6 ชั่วโมง และแคลไซน์ที่ 600°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปวิเคราะห์และตรวจเอกลักษณ์ทางเคมีและกายภาพ

วิธีที่ 3 ประยุกต์วิธีของ Santos (Santos *et.al.* 2004) ใช้ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ และ NH_4OH เป็นสารตั้งต้น

ละลาย $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1 กรัม (2.85×10^{-3} mol) ใน conc NH_4OH 25 ml มีตะกอนขาวเกิดขึ้น คนสารละลายที่มีตะกอนขาว กลั่นใหม่กลับที่ 100°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง กรองตะกอนและล้างตะกอนที่ได้ด้วยน้ำกลั่น นำตะกอนที่ได้ไปอบแห้งที่ 110°C 6 ชั่วโมงและแคลไซน์ที่ 600°C 2 ชั่วโมง นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปวิเคราะห์และตรวจเอกลักษณ์ทางเคมีและกายภาพ

วิธีที่ 4 ประยุกต์วิธีของ Santos (Santos *et.al.* 2004) ใช้ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ และ NH_4OH เป็นสารตั้งต้น

ละลาย $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1 กรัม (2.85×10^{-3} mol) ใน conc NH_4OH 25 ml มีตะกอนขาวเกิดขึ้น คนสารละลายที่มีตะกอนขาวเป็นเวลา 2 ชั่วโมง กรองตะกอนและล้างตะกอนที่ได้ด้วยน้ำกลั่น นำตะกอนที่ได้ไปอบแห้งที่ 110°C 6 ชั่วโมงและแคลไซน์ที่ 600°C 2 ชั่วโมง นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปวิเคราะห์และตรวจเอกลักษณ์ทางเคมีและกายภาพ

วิธีที่ 5 ประยุกต์วิธีของ Gash (Gash *et.al.* 2001) ใช้ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Propylene Oxide และน้ำเป็นสารตั้งต้น

ละลาย $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1 กรัม (2.85×10^{-3} mol) ลงในน้ำกลั่น 2.5 ml คนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เติม propylene oxide 1.78 กรัม (0.0306 mol) ช้าๆลงไปจนหมด รอจนเกิดเจล นำเจลที่ได้ไปอบแห้งที่ 110°C 6 ชั่วโมง แล้วจึงนำไปแคลไซน์ที่ 600°C 2 ชั่วโมง นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปวิเคราะห์และตรวจเอกลักษณ์ทางเคมีและกายภาพ

วิธีที่ 6 ใช้ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ กรดแม่แบบ (succinic acid malic acid tartaric acid glutaric acid adipic acid mucic acid glucose และ citric acid) และ conc NH_4OH เป็นสารตั้งต้น

นำ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1 กรัม (2.85×10^{-3} mol) ใส่ในขวดรูปชมพู่เติมเอทิลแอลกอฮอล์ 10 ml นำกรดแม่แบบ (mole ratio Sn: กรดแม่แบบ = 1: 2) มาละลายใน conc NH_4OH 25 ml แล้วบรรจุลงในบิวเรต หยดสารละลายกรดลงในสารละลาย $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ พร้อมเขย่าเป็นเวลา 2 ชั่วโมง กรองตะกอนและล้างตะกอนที่ได้ด้วยน้ำกลั่นหลายๆครั้ง นำตะกอนที่ได้มาอบแห้งที่ 110°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมงและแคลไซน์ที่ 600°C 2 ชั่วโมง นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปวิเคราะห์และตรวจเอกลักษณ์ทางเคมีและกายภาพ

3. การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีและกายภาพของผลิตภัณฑ์ที่ได้

3.1 บันทึกปริมาณของคลอไรด์ (Cl^-) ในสารตัวอย่างด้วยเครื่อง X-ray Fluorescence (XRF) รุ่น ED - 2000 ในงานวิจัยนี้ได้เลือก 2 ตัวอย่างคือ $\text{SnCl}_4\text{-NH}$ และ $\text{SnCl}_4\text{-po}$ ใช้วิธี standardless

3.2 บันทึก powder pattern ด้วยเครื่อง X-ray Diffraction (XRD) รุ่น Miniflex Rigaku/DeStop X-ray Diffractometer System ($\text{CuK}\alpha$) ใช้ตัวอย่างที่ยังไม่ได้แคลไซน์และแคลไซน์

3.3 บันทึกอินฟราเรดสเปกตรัมด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FT-IR) Model Bruker Equinox 55 โดยใช้ตัวอย่างที่แคลไซน์แล้ว ในรูปอัดเม็ดบางด้วย KBr

3.4 บันทึกรามานสเปกตรัมโดยเครื่อง Raman Spectroscopy Model Renishaw 2000 โดยใช้ตัวอย่างที่แคลไซน์แล้ว

3.5 บันทึกโครงสร้างจุลภาคของพื้นผิวด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) Model JEOL JSM-6310F และเครื่อง Transmission Electron Microscope (TEM) Model JEOL JEM-2010 โดยใช้ตัวอย่างที่เคลือบแล้ว

3.6 บันทึกการสูญเสียมวลโดยเครื่อง Thermo Gravimetric Analyzer (TGA) Model mettler TGA sdta 851 โดยใช้ตัวอย่างที่ยังไม่ได้เคลือบ

3.7 บันทึกการดูดซับแบบไอโซเทิร์มโดยวิธี BET (Brunauer Emmett Teller) ด้วยเครื่อง Surface Area analyzer model ASAP 2020 โดยเลือก Sn_NH_cit8, SnCl_NH100, SnCl_po and SnCl_NH_muc มาตรวจสอบ

3.8 วิเคราะห์หาช่องว่างแถบพลังงาน (band gap) โดยใช้เครื่อง UV-visible diffuse reflectance spectra (DRS) Perkin Elmer Lambda 650 วัดที่อุณหภูมิห้องที่ความยาวคลื่น 220 ถึง 800 nm ใช้ white spectralon (R) เป็น standard เตรียมตัวอย่างโดยอัดเม็ดด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก

4. การประยุกต์ใช้งานเป็นตัวตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจน

การสร้างตัวตรวจวัดแก๊สจำเป็นต้องใช้สารที่มีช่องว่างแถบพลังงานที่สูงเพื่อให้เห็นความแตกต่างของกระแสไฟฟ้าเมื่ออยู่ในบรรยากาศของแก๊สนั้นกับสภาวะปกติ มีขั้นตอนการทดลอง 2 ขั้นตอนคือ 1) การเตรียมฟิล์มบางของ SnO_2 และ 2) ทดสอบการทำหน้าที่ของตัวตรวจวัดแก๊ส วิธีเตรียมฟิล์มบางใช้วิธี PCD หรือ Photochemical deposit (Ichimura *et.al*, 2004) เทคนิคนี้ใช้แสงยูวีช่วยในการเกิดปฏิกิริยา Ichimura เตรียมฟิล์มบางของ SnO_2 บนแก้วสไลด์โดยหยดสารละลาย SnSO_4 ลงบนแก้วสไลด์จากนั้นจึงฉายแสงยูวีหลายๆครั้ง Sn^{4+} จะเกิดปฏิกิริยากับ O_2 ภายใต้แสงยูวี กลายเป็น SnO_2 ฉาบอยู่บนแผ่นแก้วสไลด์ ในการทดลองนี้ต้องการทดสอบคุณสมบัติของ SnO_2 ที่เตรียมได้ ดังนั้นการเตรียมฟิล์มบางจึงผสม SnO_2 ในสารละลาย SnSO_4 SnO_2 ที่ฉาบอยู่บนแผ่นแก้วสไลด์จึงประกอบด้วย SnO_2 ที่เติมลงไปและ SnO_2 ที่ได้จาก SnSO_4 ที่ผสมลงไป ดังนั้นจึงต้องทดลองหาอัตราส่วนโดยโมลที่เหมาะสมของ SnO_2 ต่อ SnSO_4 ที่ผสมกันเพื่อให้ได้ฟิล์มที่มีคุณภาพในการตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนดีที่สุด การทดลองนี้จึงทดลองการเตรียมฟิล์มบางตามสภาวะตามตารางที่ 1 โดยใช้ SnO_2 ทางการค้าผสมกับสารละลาย SnSO_4 เมื่อได้อัตราส่วนและเวลาในการฉายแสงที่เหมาะสมแล้ว จึงเตรียมฟิล์มบางที่มี SnO_2 ที่เตรียมได้ตามสภาวะดังกล่าว

SnO_2 ที่เตรียมได้ก็นำมาทดลองเป็น SnO_2 ที่มีช่องว่างแถบพลังงานสูงได้แก่ SnCl_po, SnCl_NH_tatr, SnCl_NH_glu, SnCl_NH_muc, SnCl_NH_cit, SnCl_NH_glu

ตารางที่ 1 สภาวะในการเตรียมฟิล์มบาง

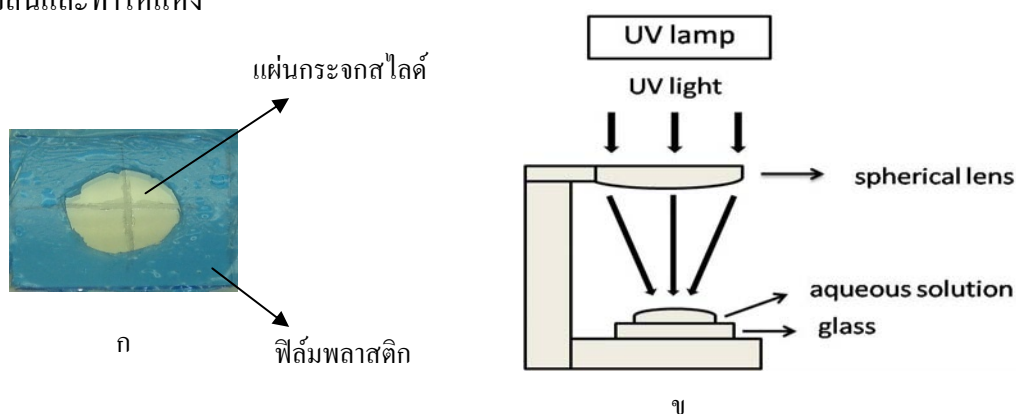
วิธี	สภาวะ
1	$\text{SnO}_2 : \text{SnSO}_4 = 1:1$, ไม่ล้างน้ำ, ฉายแสง 10 ครั้ง
2	$\text{SnO}_2 : \text{SnSO}_4 = 1:1$, ไม่ล้างน้ำ, ฉายแสง 15 ครั้ง
3	$\text{SnO}_2 : \text{SnSO}_4 = 1:1$, ไม่ล้างน้ำ, ฉายแสง 20 ครั้ง
4	$\text{SnO}_2 : \text{SnSO}_4 = 5:1$, ไม่ล้างน้ำ, ฉายแสง 10 ครั้ง
5	$\text{SnO}_2 : \text{SnSO}_4 = 5:1$, ไม่ล้างน้ำ, ฉายแสง 15 ครั้ง

4.1 การเตรียมฟิล์มบาง

4.1.1 ละลาย SnSO_4 0.043 กรัม (10 mmole) ลงในน้ำกลั่น 20 ml ปรับ pH ของสารละลายให้เท่ากับ 1.40 โดยใช้ conc HNO_3 จากนั้นใส่ SnO_2 (SnCl_2 , SnCl_4 , $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 0.030 กรัม (10 mmole) ลงในสารละลาย SnO_2 ไม่ละลายจึงเกิดเป็นสารแขวนลอย

4.1.2 ตัดกระจกสไลด์ให้มีขนาด 1.5×1.5 cm นำไป sonicate ด้วย alkyl benzene (sulfone) เป็นเวลา 5 นาที ทำให้แห้งแล้วกรีดแบ่งเป็น 4 ส่วน ตัดฟิล์มพลาสติกให้เป็นวงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.3 cm นำไปแปะกับกระจกสไลด์ (ภาพที่ 15 ก)

4.1.3 หยดสารละลายในข้อ 4.1.1 ลงบนกระจกสไลด์ ฉายแสงลงบนสารละลาย (500 W high pressure mercury arc-lamp) โดยฉายครั้งละ 5 นาทีจำนวน 10 ครั้ง (ภาพที่ 15 ข) ล้างด้วยน้ำกลั่นและทำให้แห้ง



ภาพที่ 15 การเตรียมฟิล์มบางโดยวิธี PCD ก) กระจกสไลด์ ข) อุปกรณ์ในการเตรียมฟิล์มบาง

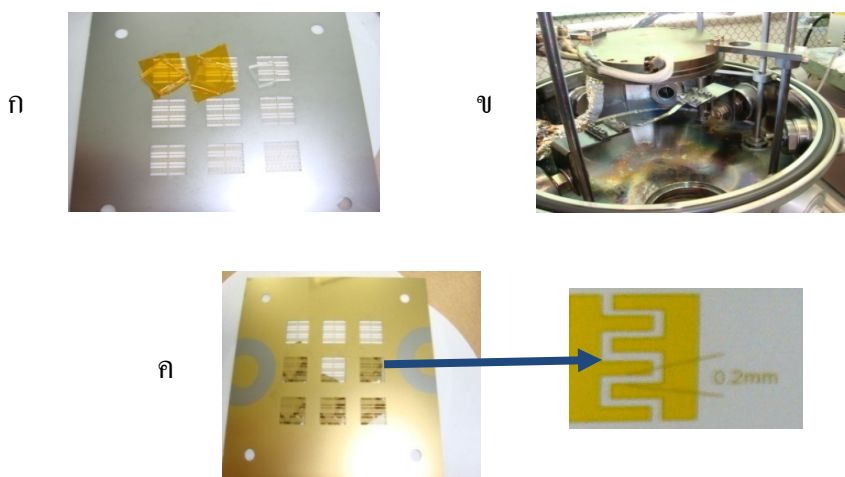
4.2 การทดสอบการทำหน้าที่เป็นตัวตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจน

4.2.1 เตรียม Au electrode (interdigitated pattern ระยะห่าง 0.2 mm) โดยวิธี vacuum evaporation (ULVAC SINKU KIKO) (ภาพที่ 16)

4.2.2 วางแผ่นแก้วที่ฉาบด้วย SnO_2 จากข้อ 4.1.1 ให้ติดบนแม่พิมพ์ นำไปวางบนเครื่อง vacuum evaporation (ULVAC SINKU KIKO) เพื่อให้ Au ระเหยไปติดบนแก้ว

4.2.3 เคลือบผิวของ Au electrode ด้วย Pd โดยหยดสารละลาย PdCl_2 (2 mM PdCl_2) ลงบน substrate แล้วฉายแสง 5 นาที นำ substrate ไป anneal ที่ 400°C ในบรรยากาศของไนโตรเจนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

4.2.4 วัด current-voltage (I-V) ด้วยเครื่อง Hewlett Packard 4155A semiconductor parameter analyzer ในบรรยากาศของ 5% ไฮโดรเจน ($95\% \text{N}_2 + 5\% \text{H}_2$) โดยวัดทุกๆ 1 นาที เป็นเวลา 15 นาที ที่อุณหภูมิ 300 K



ภาพที่ 16 ขั้นตอนการเคลือบ Au อิเล็กโทรด ก) เมื่อนำสไลด์ติดลงบนแม่พิมพ์ ข) เครื่อง vacuum evaporation ค) หลังจากเคลือบสไลด์ด้วย Au อิเล็กโทรด

ผลและวิจารณ์

1. การเตรียมทินไดออกไซด์

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเตรียมทั้ง 6 วิธี มีลักษณะและเปอร์เซ็นต์ผลผลิตดังแสดงในตารางที่ 2 เนื่องจาก SnO มีสีดำและ SnO₂ มีสีขาว ผลิตภัณฑ์ที่มีสีเทาแสดงว่ามี SnO ปนอยู่ วิธีเตรียมที่ให้ผลผลิตสูงสุดคือวิธีที่ 4 ที่เตรียมที่อุณหภูมิห้อง

ตารางที่ 2 เปรียบเทียบลักษณะสีและเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของผลิตภัณฑ์

วิธี	รหัส (วิธีเตรียม)	สี	ลักษณะ	% ผลผลิต
1. Sn + กรดซิดริก+ conc NH ₄ OH	Sn_NH_cit8 (1)	เหลืองอ่อน	ผงละเอียด	40.97
2. SnCl ₄ + กรดซิดริก+ conc NH ₄ OH	SnCl_NH_cit8 (2)	เทา	ผงละเอียด	55.27
3. SnCl ₄ + conc NH ₄ OH	SnCl_NH100 (3)	เทาอ่อน	ผงละเอียด	71.69
4. SnCl ₄ + conc NH ₄ OH	SnCl_NH30 (4)	เทาอ่อน	ผงละเอียด	90.37
5. SnCl ₄ + propylene oxide	SnCl_po (5)	เหลืองปนเทา	ผงละเอียด	40.06
6. SnCl ₄ + กรดซัคซินิก+ conc NH ₄ OH	SnCl_NH_suc (6)	เหลือง	ผงละเอียด	30.59
7. SnCl ₄ + กรดมาลิก+ conc NH ₄ OH	SnCl_NH_mal (6)	เหลือง	ผงละเอียด	32.29
8. SnCl ₄ + กรดทาร์ทริก+ conc NH ₄ OH	SnCl_NH_tart (6)	เทา	ผงละเอียด	87.31
9. SnCl ₄ + กรดกลูตาสิก+ conc NH ₄ OH	SnCl_NH_glu (6)	เหลือง	ผงละเอียด	68.54
10. SnCl ₄ + กรดอะดิปิก+ conc NH ₄ OH	SnCl_NH_adi (6)	เหลือง	ผงละเอียด	23.76
11. SnCl ₄ + กรดมูซิก+ conc NH ₄ OH	SnCl_NH_muc (6)	เทา	ผงละเอียด	10.70
12. SnCl ₄ + กลูโคส+ conc NH ₄ OH	SnCl_NH_gluc (6)	เทา	ผงละเอียด	51.85
13. SnCl ₄ + กรดซิดริก+ conc NH ₄ OH	SnCl_NH_cit (6)	เหลือง	ผงละเอียด	39.15

2. ปริมาณคลอไรด์

ในการทดลองนี้ต้องการทราบว่าทินไดออกไซด์ที่เตรียมได้มีคลอไรด์ (Cl) ปนอยู่หรือไม่ จึงได้เลือกตัวอย่างเพื่อการวิเคราะห์เพียง 2 ตัวอย่างคือ SnCl_{NH100} และ SnCl_{po} XRF สเปกตรัมของ SnCl_{NH100} และ SnCl_{po} พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้มีคลอไรด์ปนอยู่ แต่มีอยู่ในปริมาณที่น้อย (ตารางที่ 3)

ตารางที่ 3 ปริมาณคลอไรด์สัมพัทธ์ที่ปนอยู่ในผลิตภัณฑ์

รหัส	ปริมาณคลอไรด์ (%)
SnCl _{NH100}	0.25
SnCl _{po}	0.14

3. X-ray Diffraction (XRD)

รูปแบบ XRD ของทินไดออกไซด์ที่เตรียมได้ เปรียบเทียบกับรูปแบบจาก JCPDS พบว่าเหมือนกับรูปแบบของ SnO₂ (JCPDS 41-1445) ภาพที่ 17 แสดง XRD สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากวิธีที่ 1 2 3 4 และ 5 เมื่อเปรียบเทียบผลจาก XRD สเปกตรัมของสารที่เตรียมได้หลังจากแคลไซน์ที่ 600 °C พบว่า SnCl_{NH100} มีความเป็นผลึกสูงกว่า ผลิตภัณฑ์อื่นๆ SnNH_{po} มีความเป็นผลึกต่ำที่สุดในกลุ่มนี้ การใช้เมล็ดคึกเป็นสารตั้งต้นให้ผลผลิตต่ำเพราะต้องผ่านขั้นตอนการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจึงไม่ใช่วิธีที่เหมาะสมในการเตรียม ภาพที่ 18 และ 19 เปรียบเทียบรูปแบบ XRD ก่อนและหลังแคลไซน์ของ SnCl_{NH100} และ SnCl_{po}

รูปแบบ XRD ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการใช้กรดแม่แบบตรงกับรูปแบบของ SnO₂ ภาพที่ 20-27 เปรียบเทียบระหว่างรูปแบบ XRD ของผลิตภัณฑ์ที่แคลไซน์แล้วและที่ยังไม่แคลไซน์ แสดงให้เห็นว่ากรดแม่แบบมีส่วนที่เกี่ยวข้องกับการเกิดทินไดออกไซด์ เช่นช่วยในการเกิดออกไซด์ผ่านพันธะไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นระหว่างหมู่ OH และหมู่คาร์บอกซิล เมื่อแคลไซน์แล้วกรดเหล่านี้จะถูกทำลายโดยเกิดปฏิกิริยาเผาไหม้ ความเป็นผลึกของทินไดออกไซด์หลังแคลไซน์แล้วน้อยกว่าความเป็นผลึกของทินไดออกไซด์ที่เตรียมโดยวิธีที่ไม่ใช้กรดแม่แบบ

คำนวณขนาดผลึกได้จากค่าเฉลี่ยของการวัดเส้นรังสีเอกซ์ (X-rays) ซึ่งเป็นไปตามสมการ Scherrer ดังนี้

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

เมื่อ D = ค่าเฉลี่ยของขนาดผลึก

λ = ความยาวคลื่น (1.540562×10^{-9} เมตร, เมื่อใช้ Cu K α)

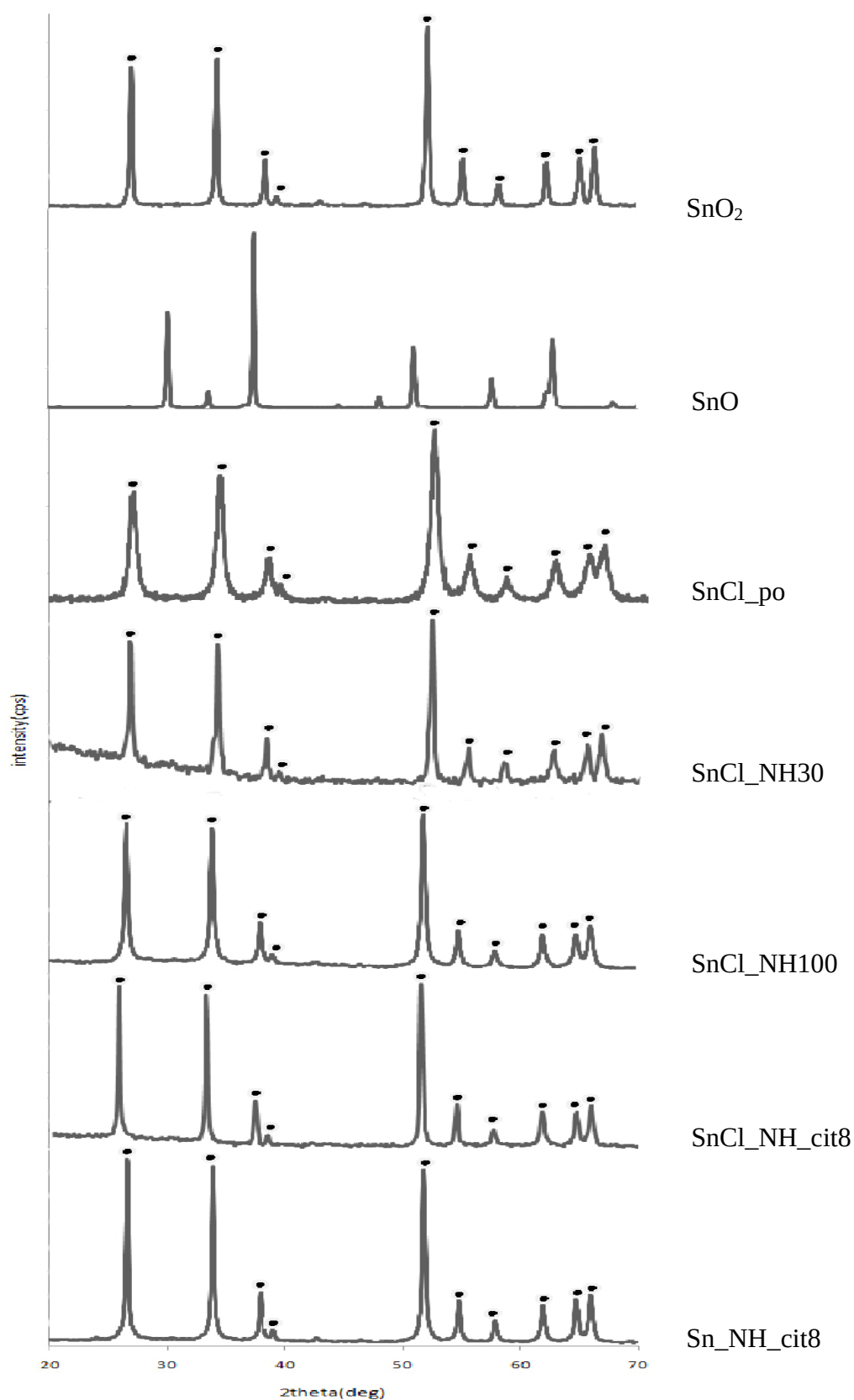
β = ความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของความสูงของยอดที่สูงที่สุดของทวินไดออกไซด์ (ฟีก 110) ในหน่วยเรเดียน (radian)

θ = มุมการเลี้ยวเบนสำหรับฟีกที่ 110

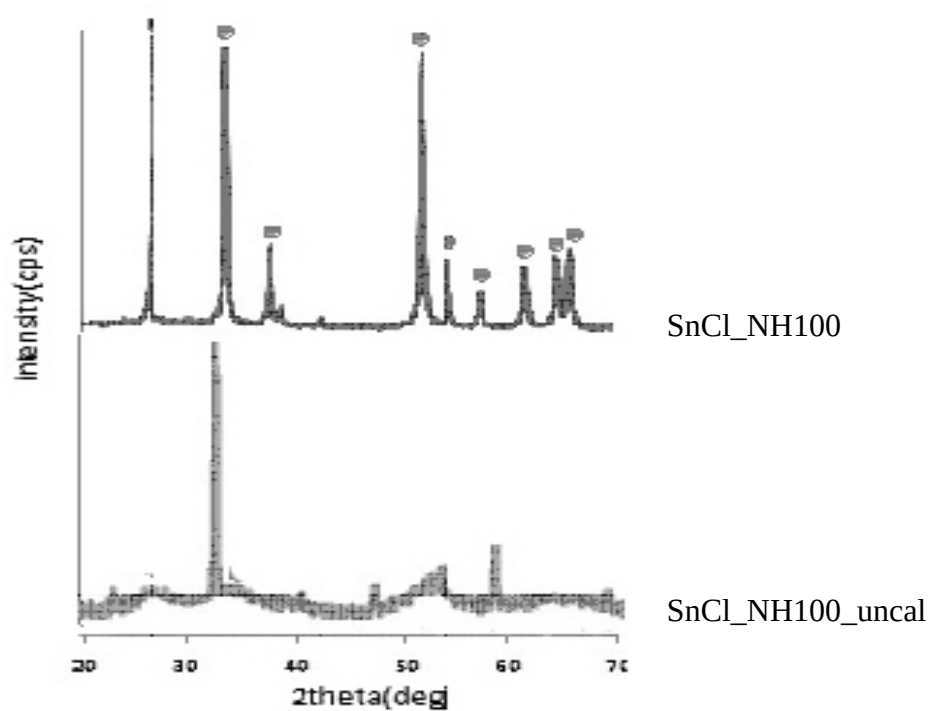
ตารางที่ 4 ได้สรุปขนาดผลึกของทวินไดออกไซด์ที่เตรียมได้ วิธีคำนวณขนาดผลึกได้แสดงไว้ในภาคผนวก ก SnCl_NH_cit8 มีขนาดผลึกใหญ่ที่สุดและ SnCl_NH_suc มีขนาดผลึกเล็กที่สุด ทวินไดออกไซด์ที่เตรียมได้โดยวิธีที่ 3 มีขนาดเล็กกว่าทวินไดออกไซด์ที่เตรียมได้ที่อุณหภูมิห้อง แสดงว่าความร้อนมีส่วนช่วยให้ทวินไดออกไซด์มีขนาดเล็กลง วิธีการเตรียมโดยใช้กรดแม่แบบที่มีหมู่ OH มากกว่าจะมีขนาดใหญ่กว่าใช้แม่แบบที่มีหมู่ OH น้อยกว่า

ตารางที่ 4 ขนาดผลึกของทวินไดออกไซด์ที่เตรียมได้

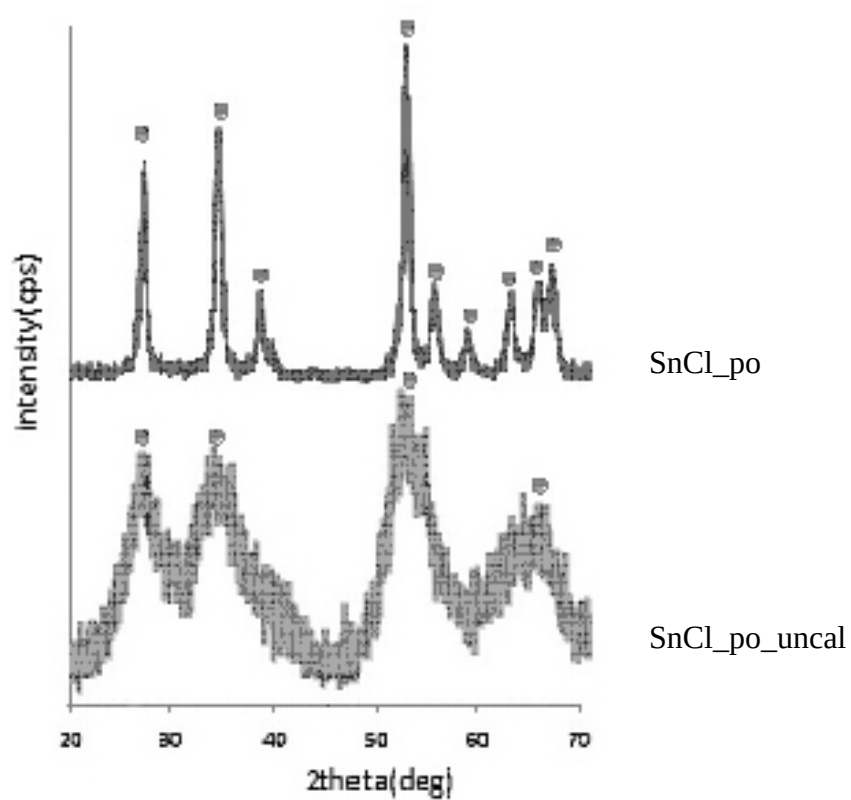
รหัสตัวอย่าง	ขนาดผลึก (nm)
Sn_NH_cit8	43.41
SnCl_NH_cit8	54.73
SnCl_NH100	26.27
SnCl_NH30	36.48
SnCl_po	17.57
SnCl_NH_suc	10.93
SnCl_NH_mal	13.14
SnCl_NH_tart	29.19
SnCl_NH_glu	15.22
SnCl_NH_adi	14.07
SnCl_NH_muc	40.46
SnCl_NH_gluc	13.20
SnCl_NH_cit	18.20



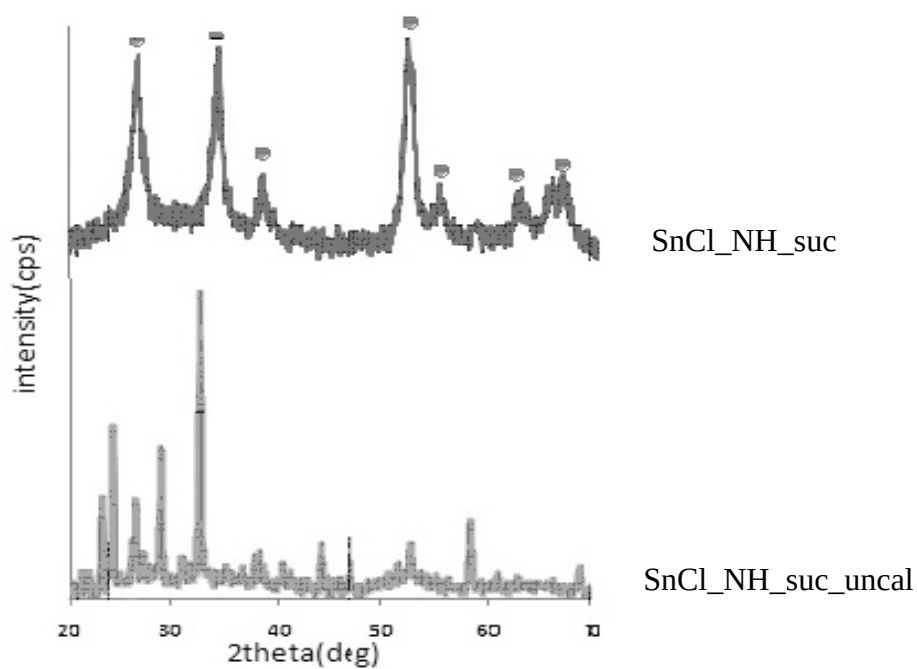
ภาพที่ 17 XRD สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเตรียมวิธีที่ 1 2 3 4 และ 5 ที่แคลไซน์แล้ว
เทียบกับ SnO_2 และ SnO ทางการค้า (• แทนพีคของ SnO_2 ที่ได้จาก JCPDS 41-1445)



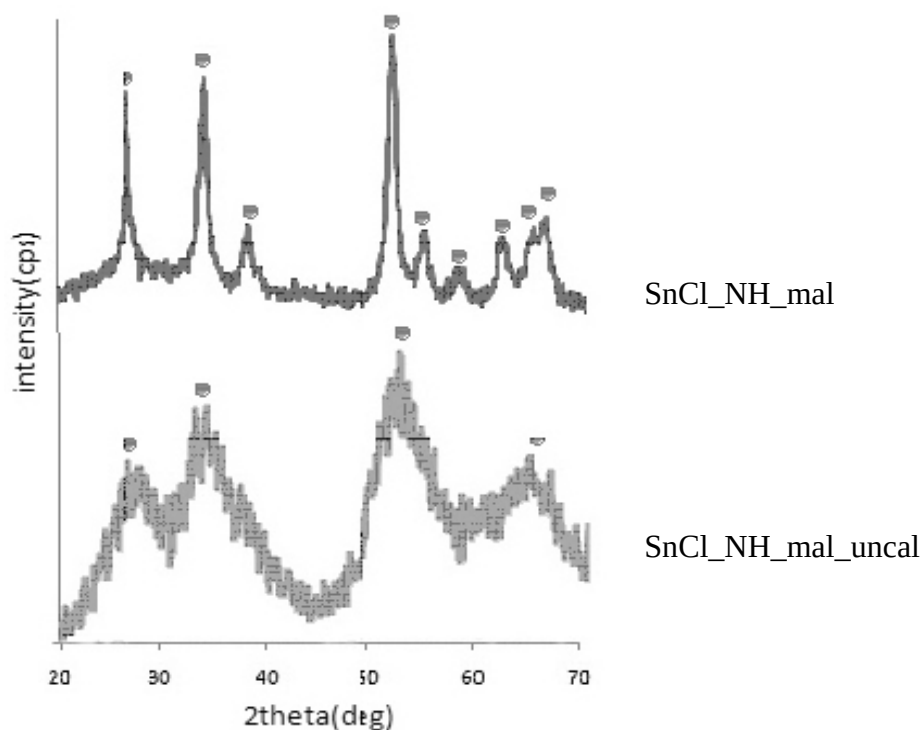
ภาพที่ 18 XRD สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเตรียมวิธีที่ 3 (SnCl_NH100) เมื่อเทียบกับไม่แคลไซน์ (uncal) (• แทนพีคของ SnO_2 ที่ได้จาก JCPDS 41-1445)



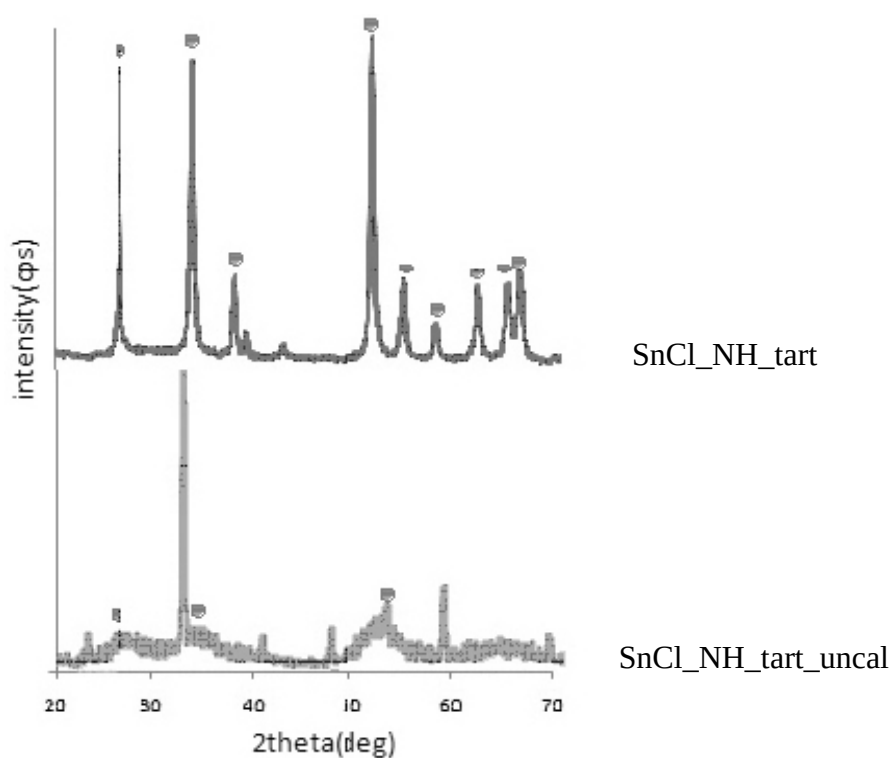
ภาพที่ 19 XRD สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเตรียมวิธีที่ 5 (SnCl_po) เมื่อเทียบกับไม่แคลไซน์ (uncal) (• แทนพีคของ SnO_2 ที่ได้จาก JCPDS 41-1445)



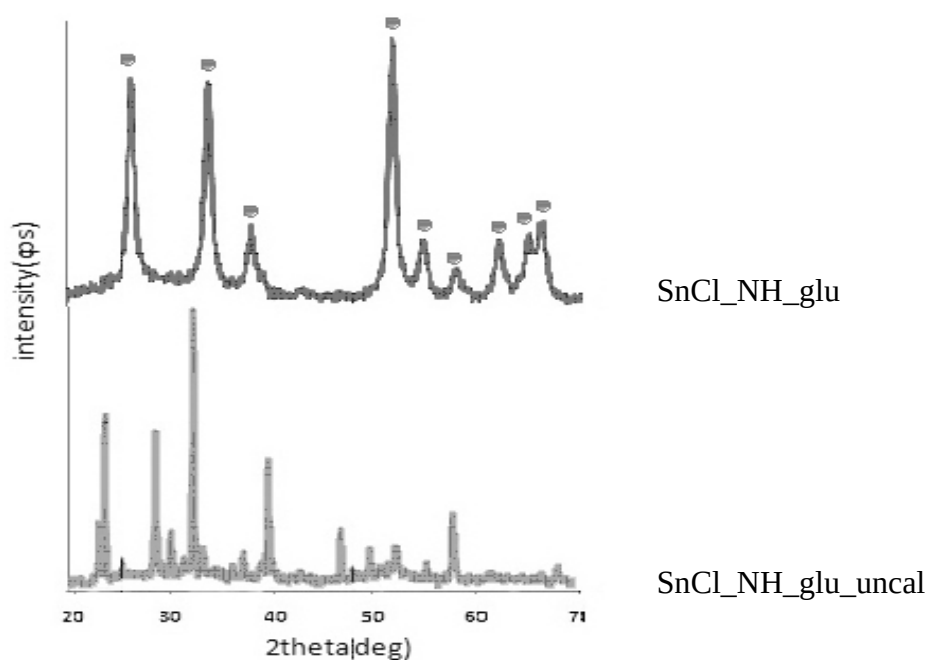
ภาพที่ 20 XRD สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเตรียมวิธีที่ 6 โดยใช้กรด succinic (SnCl_NH_suc) เมื่อเทียบกับไม่แคลไซน์ (uncal) (● แทนพีคของ SnO_2 ที่ได้จาก JCPDS 41-1445)



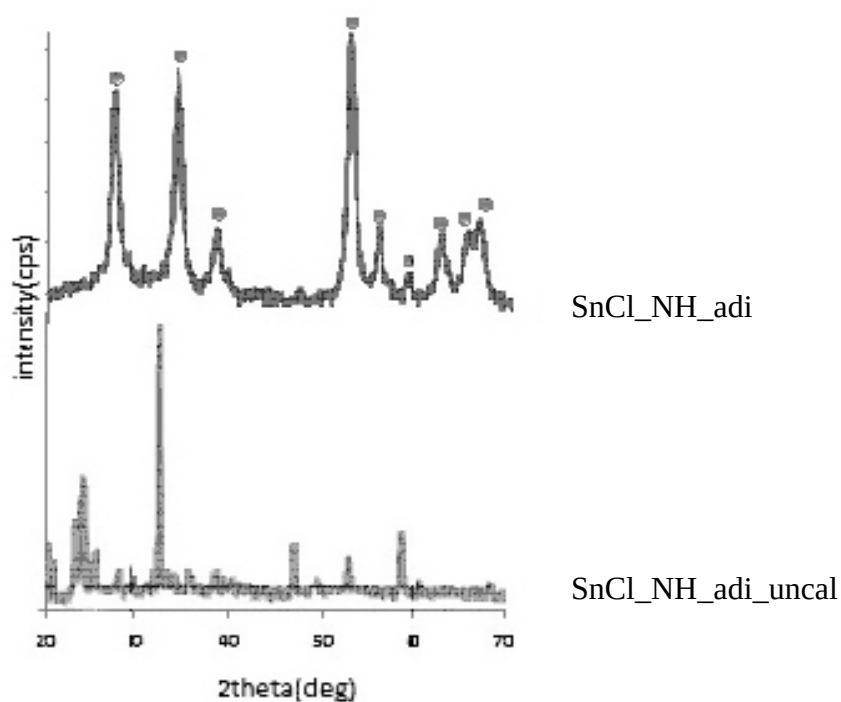
ภาพที่ 21 XRD สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเตรียมวิธีที่ 6 โดยใช้กรด malic (SnCl_NH_mal) เมื่อเทียบกับไม่แคลไซน์ (uncal) (● แทนพีคของ SnO_2 ที่ได้จาก JCPDS 41-1445)



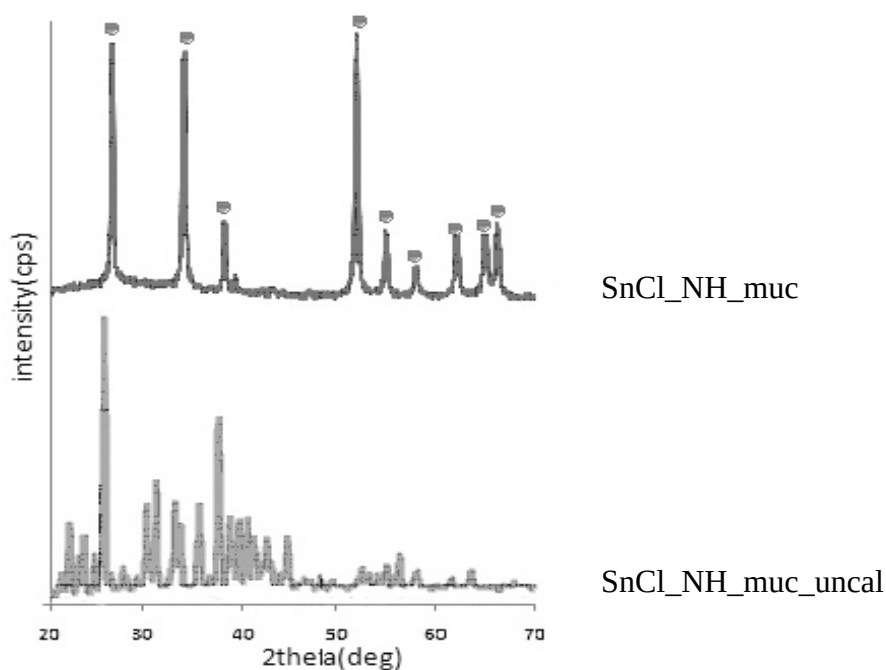
ภาพที่ 22 XRD สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเตรียมวิธีที่ 6 โดยใช้กรด tartaric เมื่อเทียบกับเมื่อไม่แคลไซน์ (uncal) (● แทนพีคของ SnO_2 ที่ได้จาก JCPDS 41-1445)



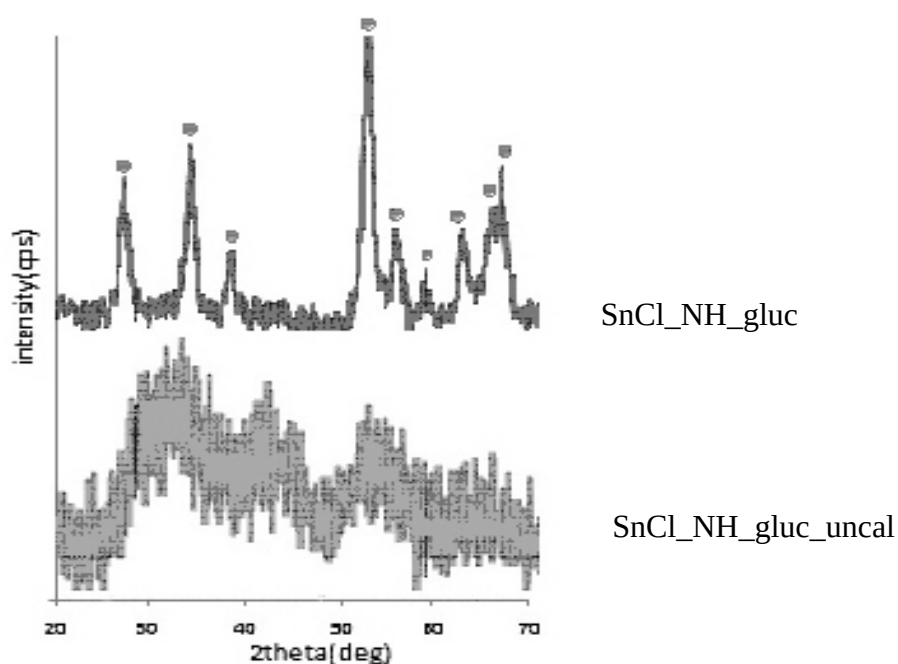
ภาพที่ 23 XRD สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเตรียมวิธีที่ 6 โดยใช้กรด glutaric (SnCl_NH_glu) เมื่อเทียบกับเมื่อไม่แคลไซน์ (uncal) (● แทนพีคของ SnO_2 ที่ได้จาก JCPDS 41-1445)



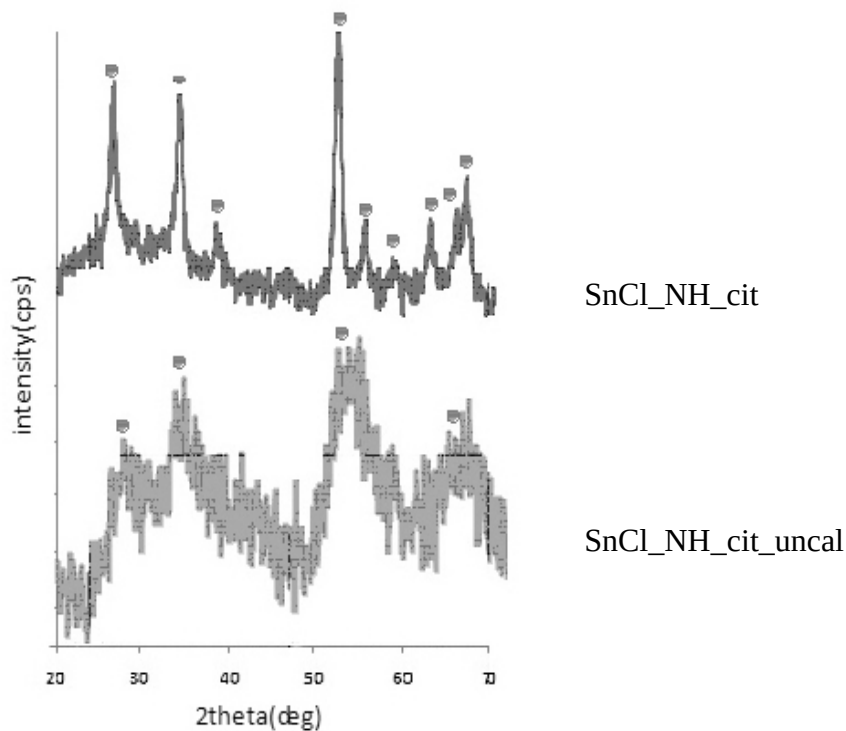
ภาพที่ 24 XRD สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเตรียมวิธีที่ 6 โดยใช้กรด adipic (SnCl_NH_adi) เมื่อเทียบกับเมื่อไม่แคลไซน์ (uncal) (● แทนพีคของ SnO_2 ที่ได้จาก JCPDS 41-1445)



ภาพที่ 25 XRD สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเตรียมวิธีที่ 6 โดยใช้กรด mucic (SnCl_NH_muc) เมื่อเทียบกับเมื่อไม่แคลไซน์ (uncal) (● แทนพีคของ SnO_2 ที่ได้จาก JCPDS 41-1445)



ภาพที่ 26 XRD สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเตรียมวิธีที่ 6 โดยใช้ glucose (SnCl_NH_gluc) เมื่อเทียบกับเมื่อไม่แคลไซน์ (uncal) (• แทนพีคของ SnO_2 ที่ได้จาก JCPDS 41-1445)



ภาพที่ 27 XRD สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเตรียมวิธีที่ 6 โดยใช้กรด citric (SnCl_NH_cit) เมื่อเทียบกับเมื่อไม่แคลไซน์ (uncal) (• แทนพีคของ SnO_2 ที่ได้จาก JCPDS 41-1445)

4. Infrared Spectroscopy

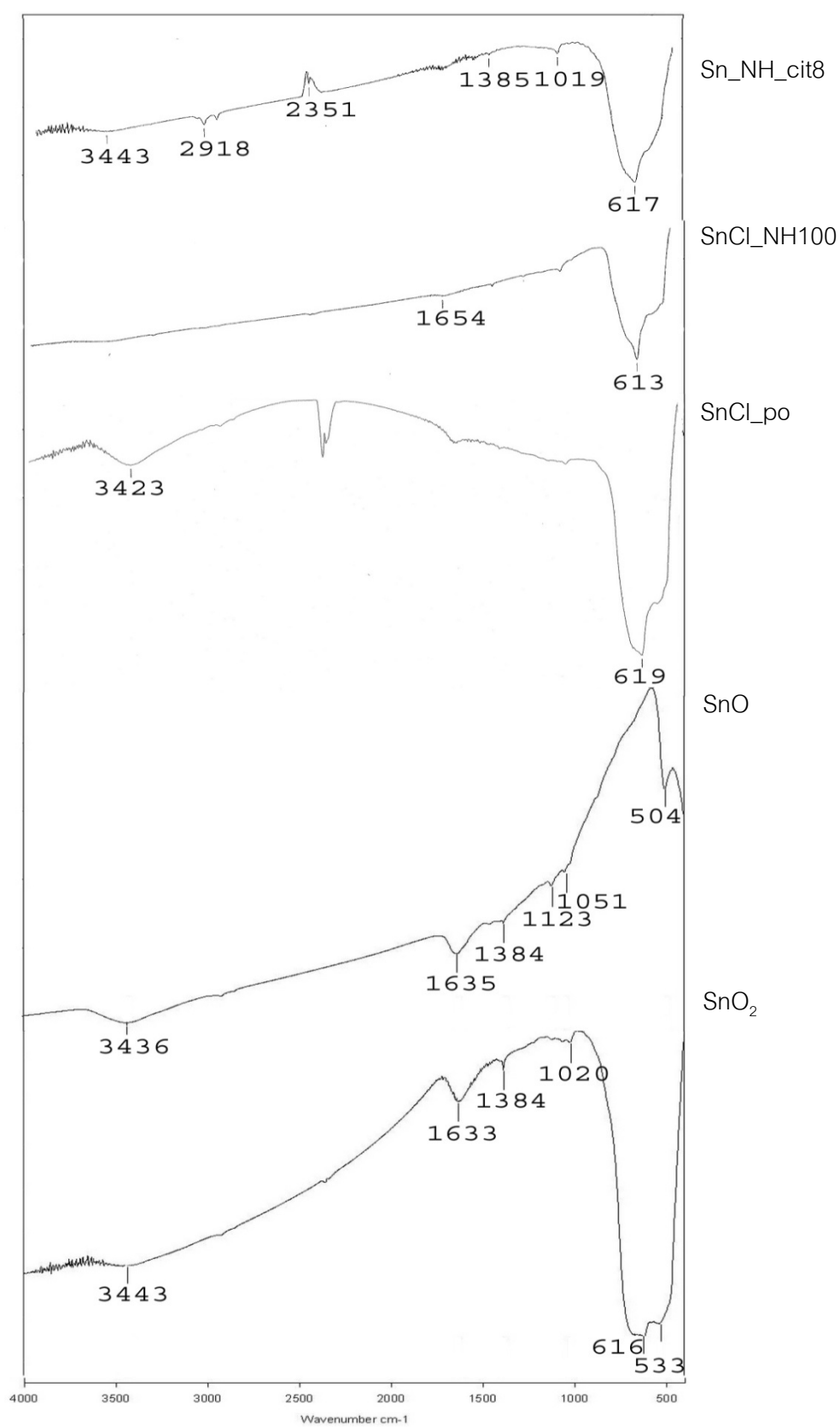
อินฟราเรดสเปกตรัมของทินไดออกไซด์ที่เตรียมได้ทุกสารมีรูปแบบเดียวกับ SnO_2 (ภาพที่ 28-30) มีบางสเปกตรัมที่แสดงฟีกการสั่นของ C-H และ C=O ซึ่งมีความเข้มของฟีกต่ำมาก สเปกตรัมเหล่านี้เป็นสเปกตรัมของสารที่เตรียมจากการใช้กรดเป็นแม่แบบเช่น $\text{SnCl}_4\text{-NH}_4\text{-tart}$ และ $\text{SnCl}_4\text{-NH}_4\text{-gluc}$ สเปกตรัมของ SnO_2 มีฟีกที่เป็นเอกลักษณ์ของ SnO_2 เกิดขึ้นที่ 700 (shoulder) 640 (strong broad) 540 (medium very broad shoulder) 440 (very weak) (Gadsden, 1975) สเปกตรัมของ SnO_2 ที่เตรียมได้ประกอบด้วยฟีกที่สำคัญดังนี้

1. ฟีกกว้างที่มีความเข้มต่ำที่ประมาณ $3400\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ และที่ประมาณ $1630\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$ ฟีกเหล่านี้เกิดจาก O-H-O stretching (ν O-H-O) ของน้ำที่อยู่ในแลตติซผลึก
2. ฟีกที่มีความเข้มสูงและมีลักษณะเป็นบ่า (shoulder) คล้ายกับมี 2 ยอดโดยมียอดหนึ่งเกิดที่ $613\text{-}620\text{ cm}^{-1}$ และอีกยอดที่ $450\text{-}540\text{ cm}^{-1}$ เป็นการสั่นของ O-Sn-O ในโครงสร้าง

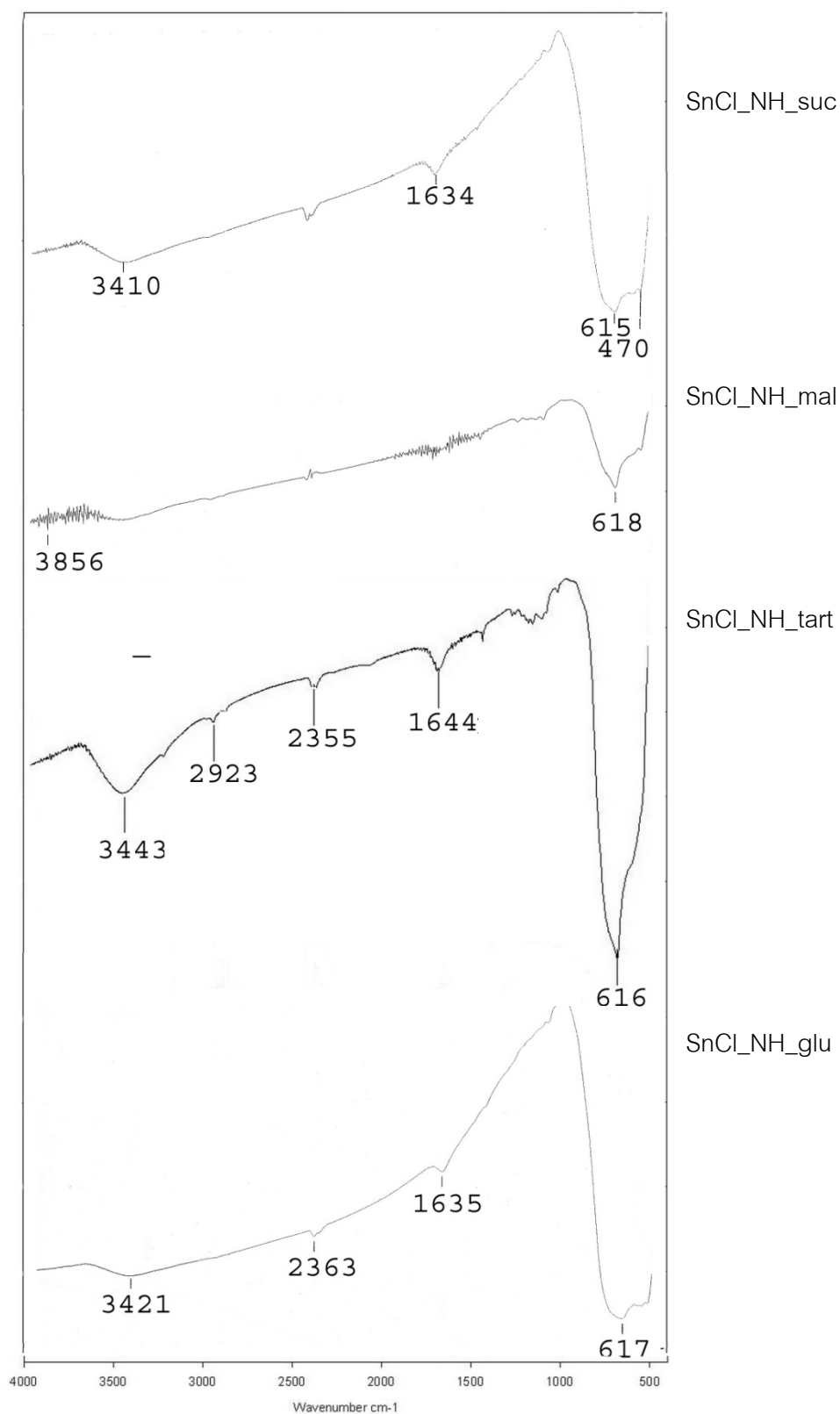
5. Raman Spectroscopy

รามานสเปกตรัมของ SnO และ SnO_2 แตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัด (ภาพที่ 31) รามานสเปกตรัมของ SnO_2 ที่เตรียมได้มีรูปแบบเหมือนกับของ SnO_2 ทางการค้า ยกเว้นรามานสเปกตรัมของ $\text{SnCl}_4\text{-NH}_4\text{-glu}$ ที่มีตำแหน่งของฟีกแตกต่างเล็กน้อยและสเปกตรัมของ $\text{SnCl}_4\text{-NH}_4\text{-muc}$ ที่ยังปรากฏฟีกอื่นในช่วง $1350\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นฟีกของกรดที่ยังเหลืออยู่ (ภาพที่ 32-33) สารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเตรียมโดยมีสารอินทรีย์ในปฏิกิริยาจะเห็นฟีกบริเวณเลขคลื่นสูงกว่า 2000 cm^{-1} รามานฟีกที่เป็นเอกลักษณ์ของ SnO_2 เกิดจากการสั่นที่เกี่ยวข้องกับพันธะ Sn-O ประกอบด้วย

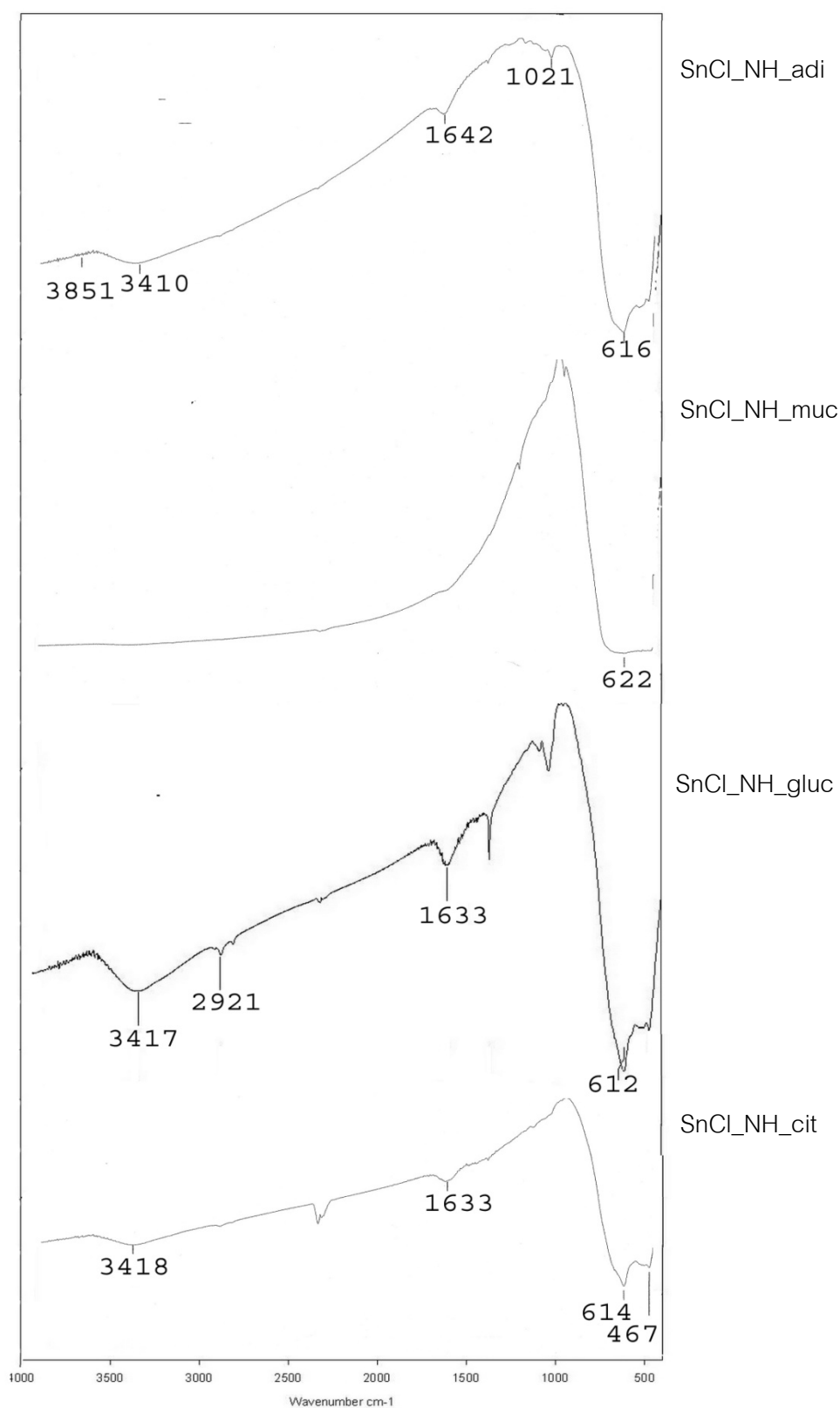
1. ฟีกที่ $810\text{-}761\text{ cm}^{-1}$
2. ฟีกที่มีความเข้มสูงที่ $600\text{-}650\text{ cm}^{-1}$
3. ฟีกที่ $400\text{-}500\text{ cm}^{-1}$



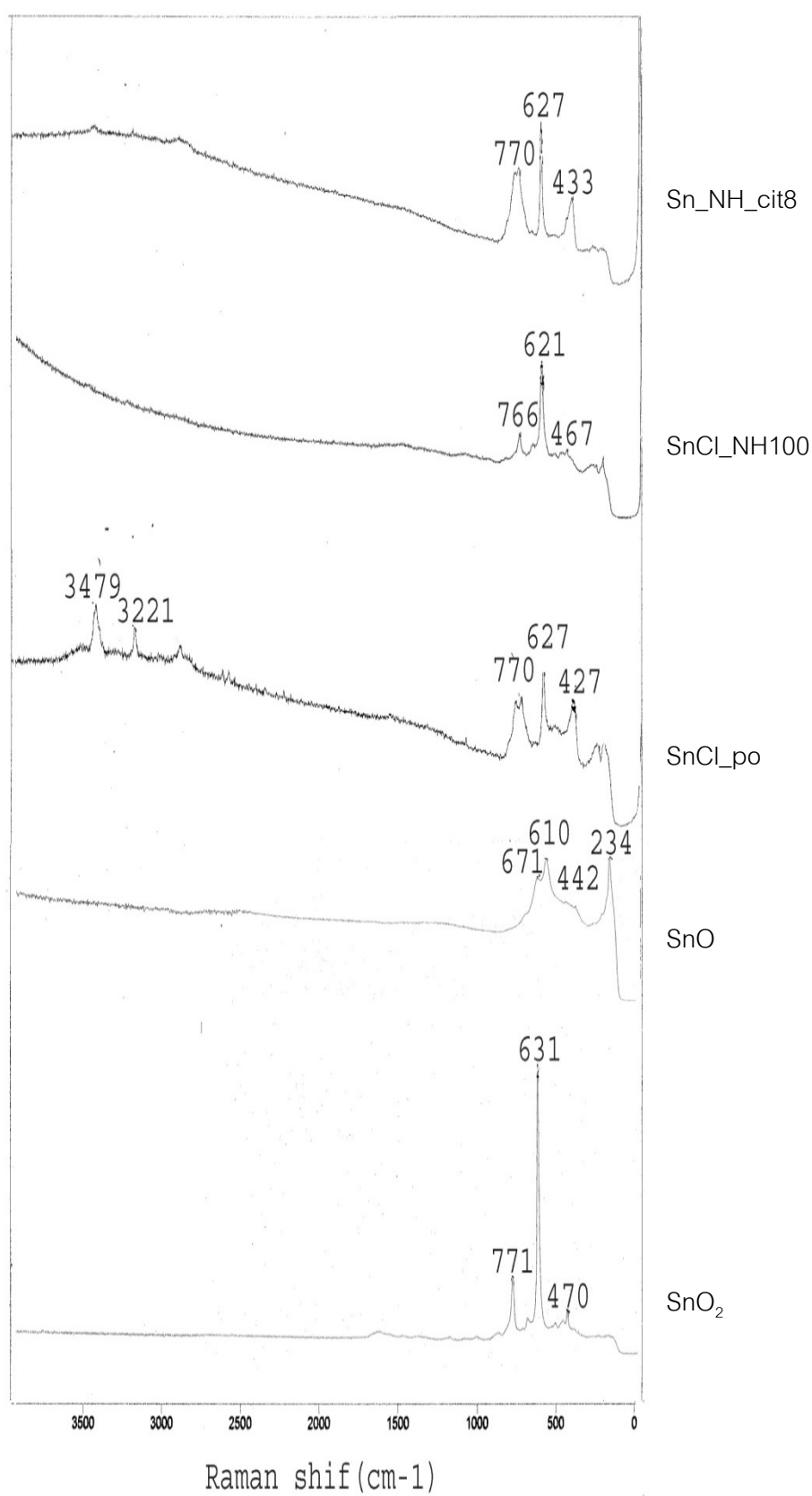
ภาพที่ 28 อินฟราเรดสเปกตรัมของ ผลิตภัณฑ์ที่เตรียมโดยวิธีที่ 1 (Sn_NH_cit8) 3 (SnCl_NH100) และ 5 (SnCl_po) เมื่อเทียบกับ SnO และ SnO₂ ทางการค้า



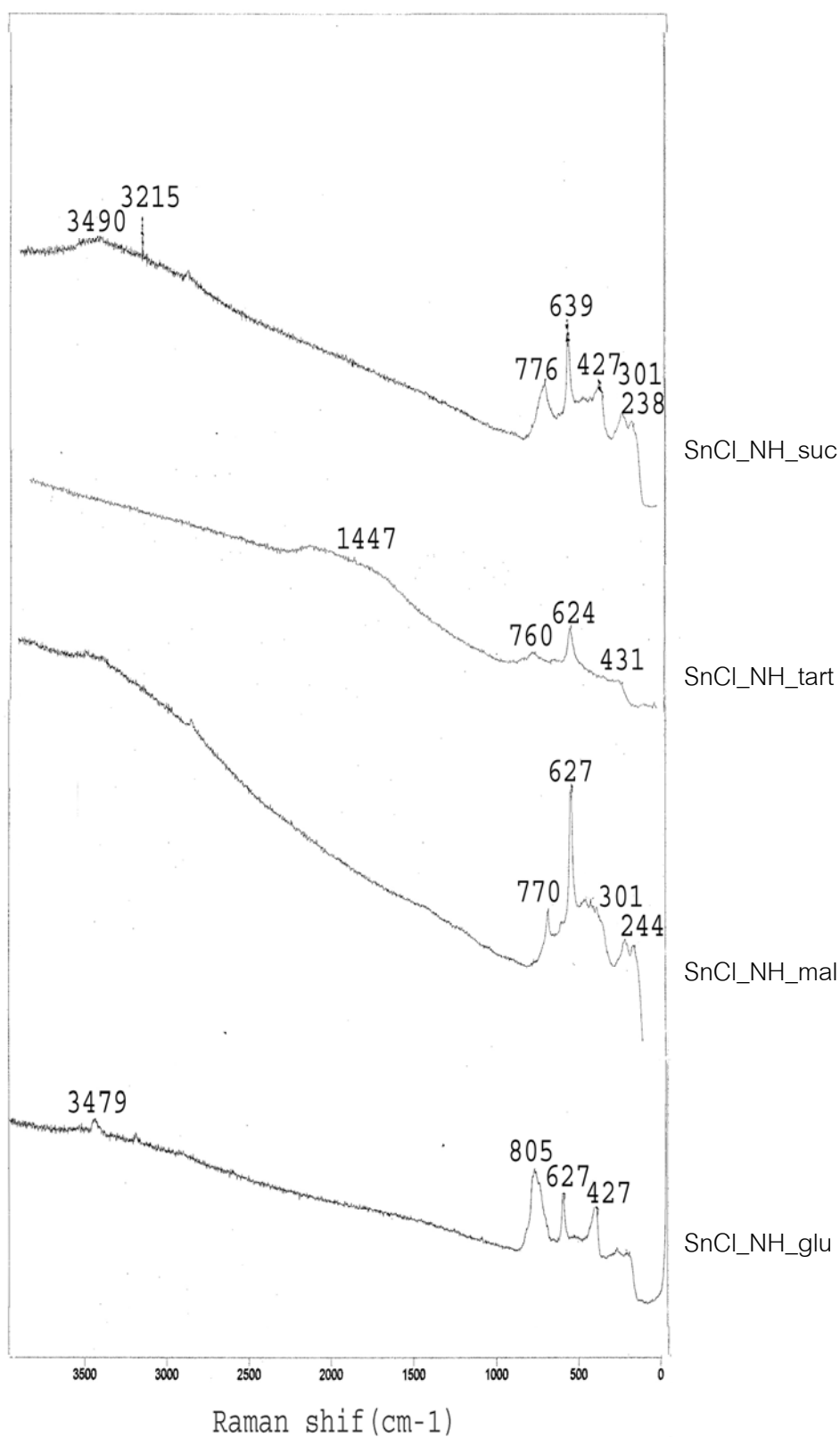
ภาพที่ 29 อินฟราเรดสเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมวิธีที่ 6 เมื่อใช้กรดที่มีคาร์บอน 4 ได้แก่ succinic (SnCl_NH_suc) malic (SnCl_NH_mal) tartaric (SnCl_NH_tart) และคาร์บอน 5 ได้แก่ glutaric (SnCl_NH_glu)



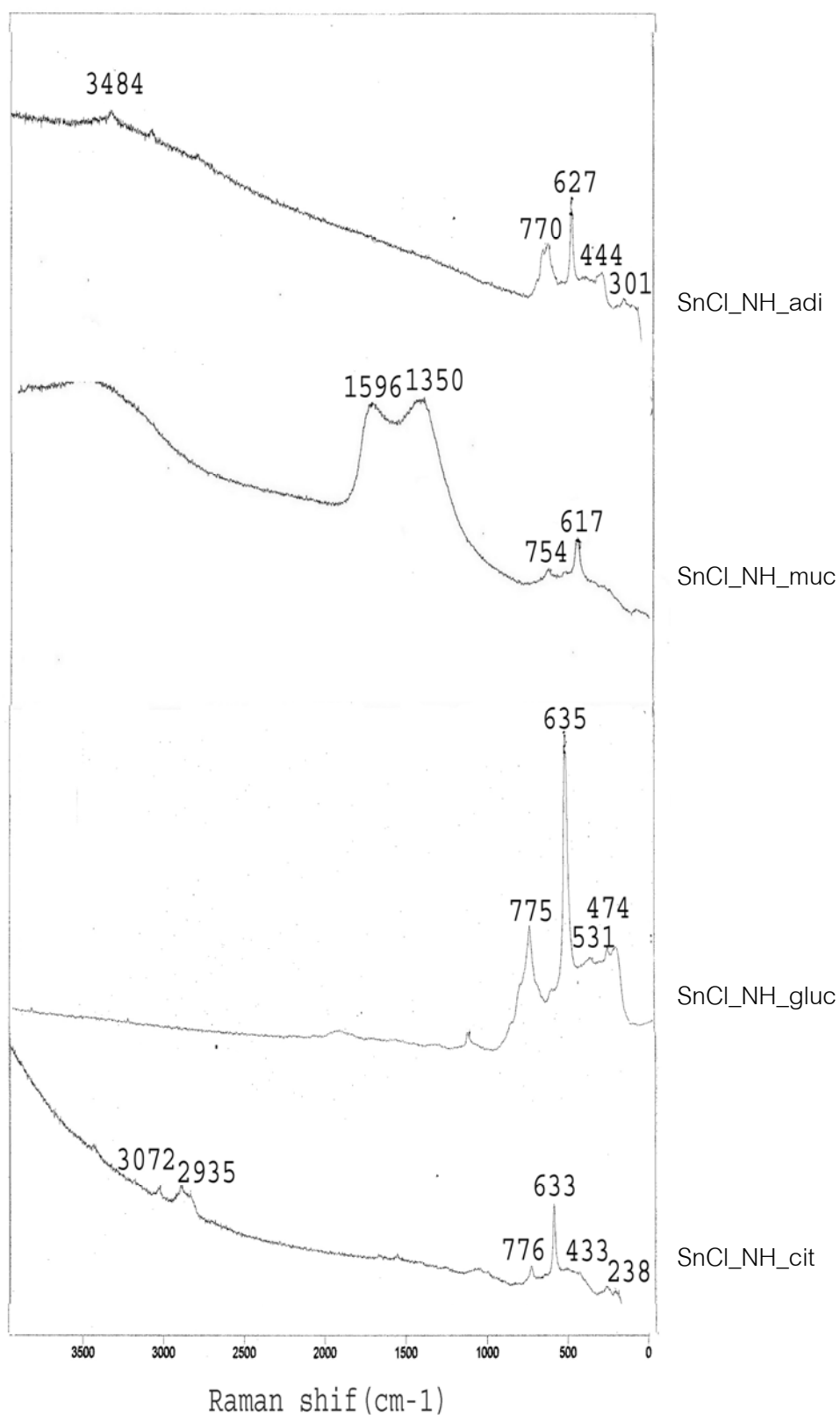
ภาพที่ 30 อินฟราเรดสเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมวิธีที่ 6 เมื่อใช้กรดที่มีคาร์บอน 6 ได้แก่ adipic (SnCl_NH_adi) mucic (SnCl_NH_muc) citric (SnCl_NH_cit) และ glucose (SnCl_NH_gluc)



ภาพที่ 31 รามานสเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมโดยวิธีที่ 1 (Sn_NH_cit8) 3 (SnCl_NH100) และ 5 (SnCl_po) เมื่อเทียบกับ SnO และ SnO₂ ทางการค้า



ภาพที่ 32 รามานสเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมวิธีที่ 6 เมื่อใช้กรดที่มีคาร์บอน 4 ได้แก่ succinic (SnCl_NH_suc) malic (SnCl_NH_mal) tartaric (SnCl_NH_tart) และคาร์บอน 5 ได้แก่ glutaric (SnCl_NH_glu)



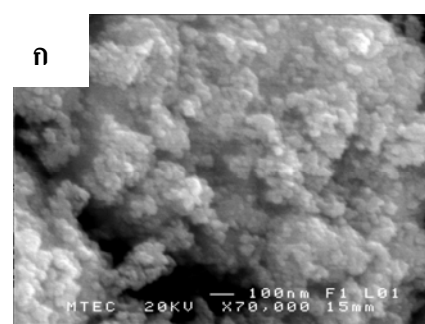
ภาพที่ 33 รามานสเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมวิธีที่ 6 เมื่อใช้กรดที่มีคาร์บอน 6 ได้แก่ adipic (SnCl_NH_adi) mucic (SnCl_NH_muc) glucose (SnCl_NH_gluc) และ citric (SnCl_NH_cit)

6. Scanning Electron Microscope และ Transmission Electron Microscope

ในการบันทึกภาพ SEM และ TEM ใช้สารทินไดออกไซด์ที่เตรียมได้และเคลือบแล้วทุกตัวอย่าง รายละเอียดและรหัสของตัวอย่างได้แสดงไว้ในตารางที่ 1

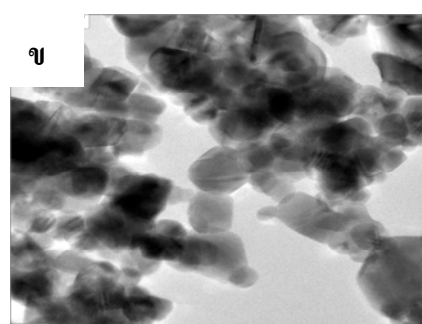
6.1 โครงสร้างจุลภาคของสารผลิตภัณฑ์เมื่อไม่ใช้กรดแม่แบบ (วิธีที่ 1 3 และ 5)

SnCl₂NH100 มีลักษณะเป็นทรงกลมจับกันเป็นกลุ่ม มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 20 – 30 nm (ภาพที่ 34 ก) SnCl₂po ส่วนใหญ่มีโครงสร้างจุลภาคเป็นทรงกลมมีบางส่วนที่มีลักษณะเป็นแท่งสั้นๆ โดยมีขนาดอนุภาคประมาณ 10-30 nm (ภาพที่ 34 ข และค) ขนาดของ SnO₂ ที่เตรียมได้เมื่อเทียบกับสารที่ขายในท้องตลาดพบว่ามีขนาดเล็กกว่าแต่มีการกระจายตัวที่ต่ำกว่า (ภาพที่ 34 ง)



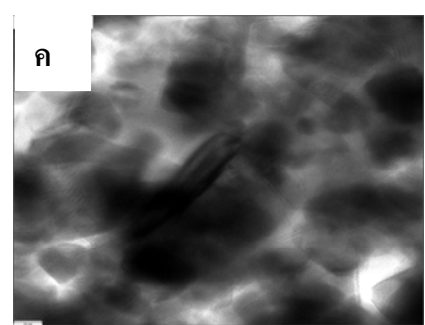
100 nm

X 70,000



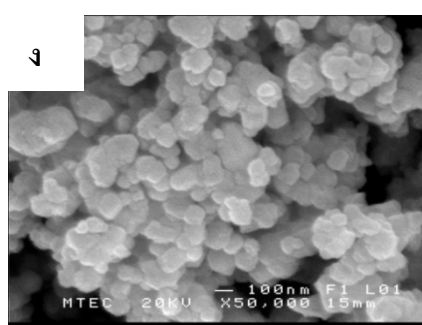
20 nm

X 80,000



10 nm

X 120,000



100 nm

X 50,000

ภาพที่ 34 โครงสร้างทางจุลภาคของสารผลิตภัณฑ์ (ก) ภาพ SEM ของ SnCl₂NH100 กำลังขยาย 70,000 เท่า (ข) ภาพ TEM ของ SnCl₂po กำลังขยาย 80,000 เท่า (ค) ภาพ TEM ของ SnCl₂po กำลังขยาย 120,000 เท่า (ง) ภาพ SEM ของ SnO₂ ทางการค้ากำลังขยาย 50,000 เท่า

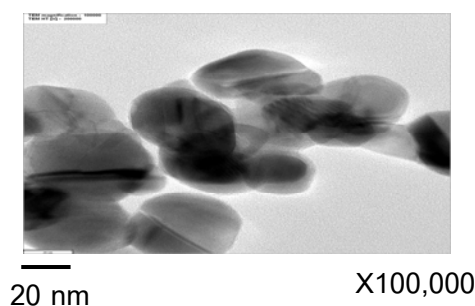
6.2. โครงสร้างจุลภาคของสารผลิตภัณฑ์ที่ใช้กรดแม่แบบ

ในการศึกษานี้ได้เปรียบเทียบ SEM และ/หรือ TEM ของ SnO_2 ที่เตรียมโดยวิธีใช้กรดแม่แบบกับเมื่อไม่ได้ใช้กรดแม่แบบ เพื่อดูว่ากรดแม่แบบจะมีผลต่อขนาดหรือลักษณะของ SnO_2 ที่เตรียมได้

เมื่อไม่ใช้กรดแม่แบบ ($\text{SnCl}_2\text{-NH}_4\text{-untemplate}$)

โครงสร้างจุลภาคค่อนข้างเป็นทรงกลม เส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 - 40 nm (ภาพที่

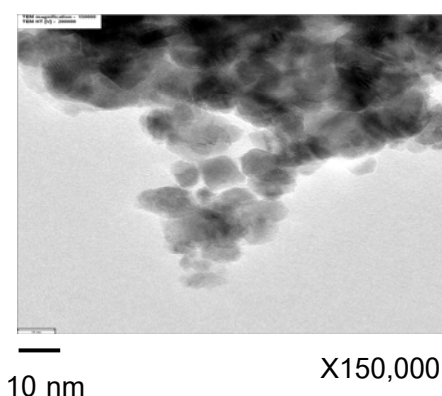
35)



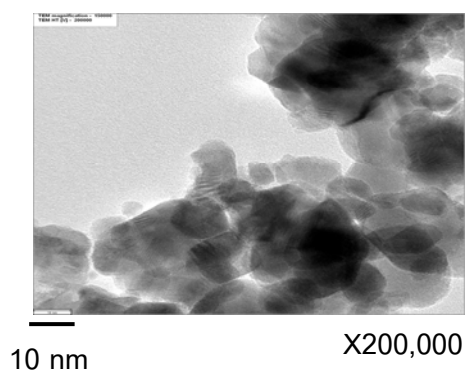
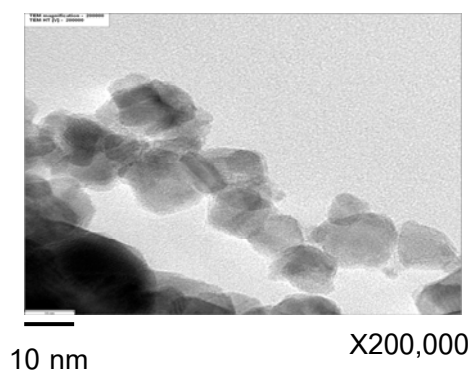
ภาพที่ 35 ภาพ TEM ของ $\text{SnCl}_2\text{-NH}_4\text{-untemplate}$ กำลังขยาย 100,000 เท่า

เมื่อใช้กรดแม่แบบที่มีคาร์บอน 4 อะตอม (กรด succinic กรด malic กรด tartaric)

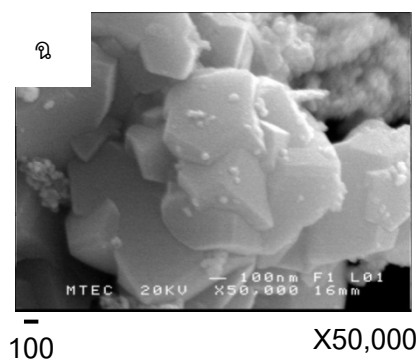
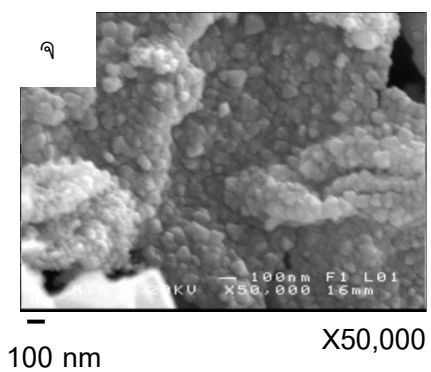
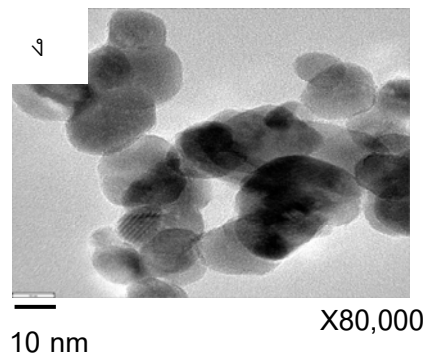
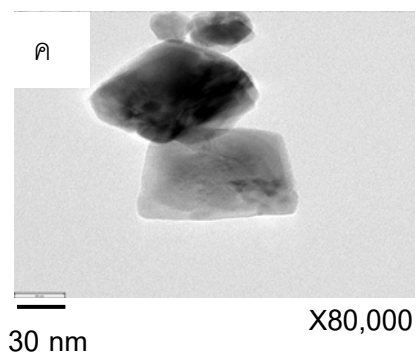
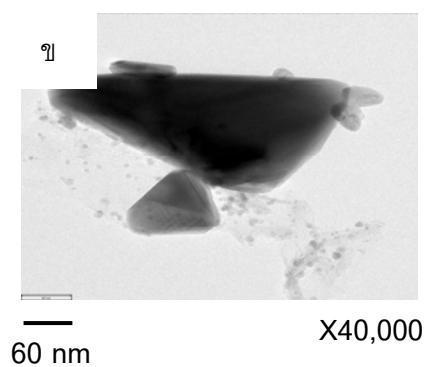
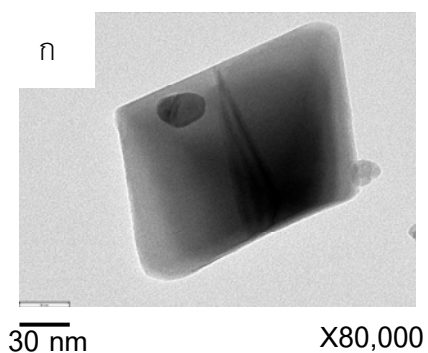
$\text{SnCl}_2\text{-NH}_4\text{-suc}$ และ $\text{SnCl}_2\text{-NH}_4\text{-mal}$ มีโครงสร้างจุลภาคไม่แน่นอน มีลักษณะต่าง ๆ กันมีทั้งที่เป็นก้อนกลมหรือไม่สามารถกำหนดลักษณะของโครงสร้างจุลภาค ขนาดประมาณ 10 nm และ 8 - 40 nm ตามลำดับ (ภาพที่ 36 และ 37) ภาพ TEM ของ $\text{SnCl}_2\text{-NH}_4\text{-mal}$ แสดงให้เห็นว่าบางส่วนมีลักษณะเป็นแผ่น ส่วน $\text{SnCl}_2\text{-NH}_4\text{-tart}$ มีโครงสร้างจุลภาคหลากหลายเช่น สี่เหลี่ยมขนมเปียกปูน สามเหลี่ยม สี่เหลี่ยม ทรงกลมหรือไม่สามารถกำหนดลักษณะของโครงสร้างจุลภาคได้โดยมีขนาดแตกต่างกันตั้งแต่ 10-240 nm (ภาพที่ 38 ก-ง)



ภาพที่ 36 ภาพ TEM ของ $\text{SnCl}_2\text{-NH}_4\text{-suc}$ กำลังขยาย 150,000 เท่า



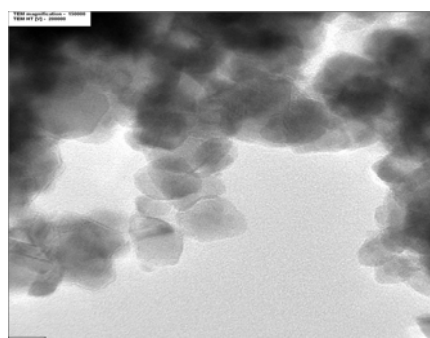
ภาพที่ 37 ภาพ TEM ของ SnCl_NH_mal กำลังขยาย 200,000 เท่า



ภาพที่ 38 ภาพ TEM ของ SnCl_NH_tart ภาพ ก คและง กำลังขยาย 80,000 เท่า ภาพ ข กำลังขยาย 40,000 เท่า ภาพ จและฉ กำลังขยาย 50,000 เท่า

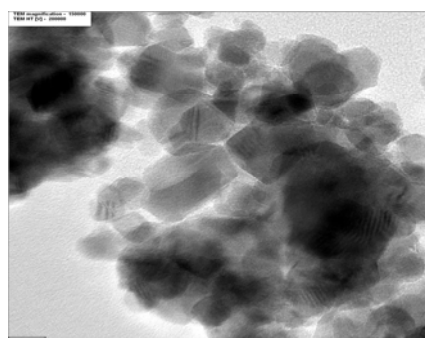
เมื่อใช้ กรดแม่แบบที่มีคาร์บอน 5 อะตอม (กรด glutaric)

SnCl₄_NH₂_glu ที่เตรียมได้ส่วนใหญ่ไม่สามารถกำหนดลักษณะของโครงสร้างจุลภาค มีบางส่วนเป็นแผ่น มีขนาดประมาณ 10 – 20 nm (ภาพที่ 39)



10 nm

X150,000



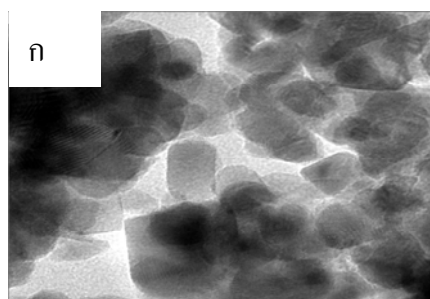
10 nm

X150,000

ภาพที่ 39 ภาพ TEM ของ SnCl₄_NH₂_glu กำลังขยาย 150,000 เท่า

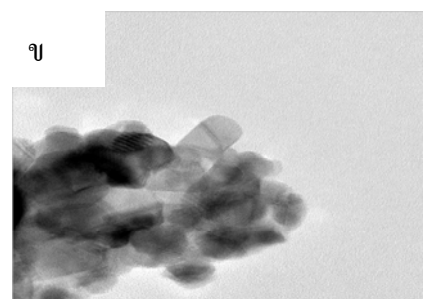
เมื่อใช้กรดแม่แบบที่มีคาร์บอน 6 อะตอม (กรด adipic กรด mucic และกรด citric)

ในภาพที่ 40 SnCl₄_NH₂_adi จะเห็นลักษณะโครงสร้างจุลภาคบางส่วนเป็นแท่งที่มีขนาดความยาวประมาณ 20 nm และบางส่วนไม่สามารถกำหนดลักษณะของโครงสร้างจุลภาคซึ่งมีขนาดประมาณ 10 nm ภาพที่ 41 เป็นภาพ SEM และ TEM ของ SnCl₄_NH₂_muc ในภาพที่ 41 (ง) พบว่าโครงสร้างจุลภาคบางส่วนของทินไดออกไซด์เป็นรูปแท่งขนาดประมาณ 100-120 nm ส่วนอื่นๆไม่สามารถกำหนดลักษณะของโครงสร้างจุลภาคได้ซึ่งมีขนาดประมาณ 10-15 nm ภาพที่ 42 เป็นภาพ TEM ของ SnCl₄_NH₂_gluc พบว่าไม่สามารถกำหนดลักษณะของโครงสร้างจุลภาคที่ชัดเจนมีขนาดตั้งแต่ 10 ถึง 300 nm ส่วนภาพที่ 43 เป็นภาพ TEM ของ SnCl₄_NH₂_cit ไม่สามารถกำหนดลักษณะของโครงสร้างจุลภาคได้ มีขนาด 5-20 nm



10 nm

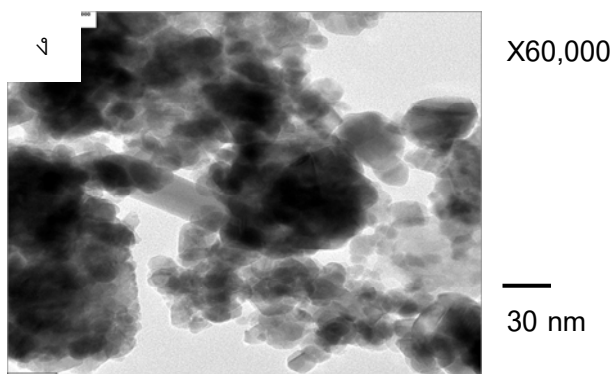
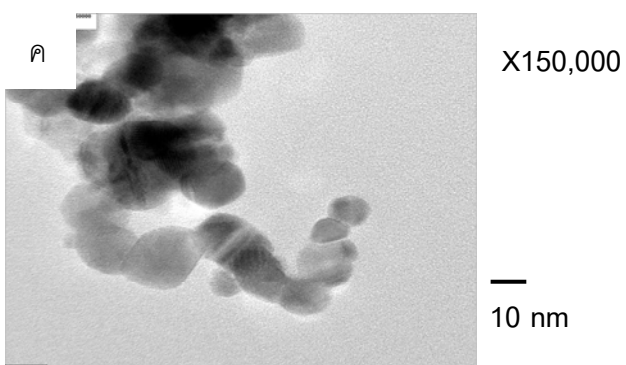
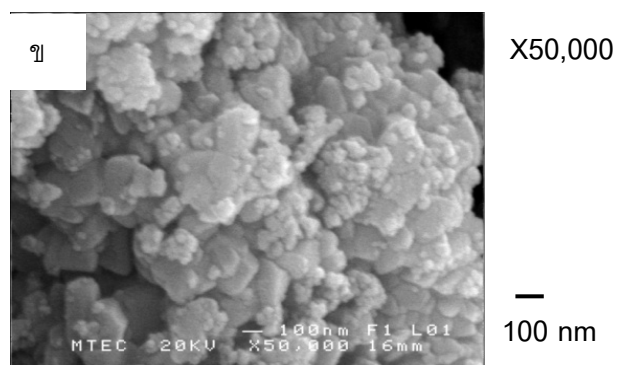
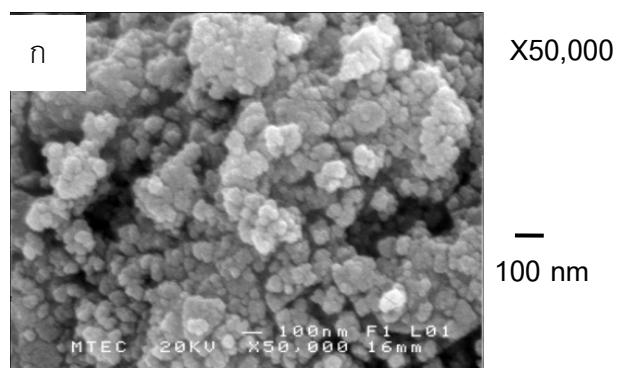
X200,000



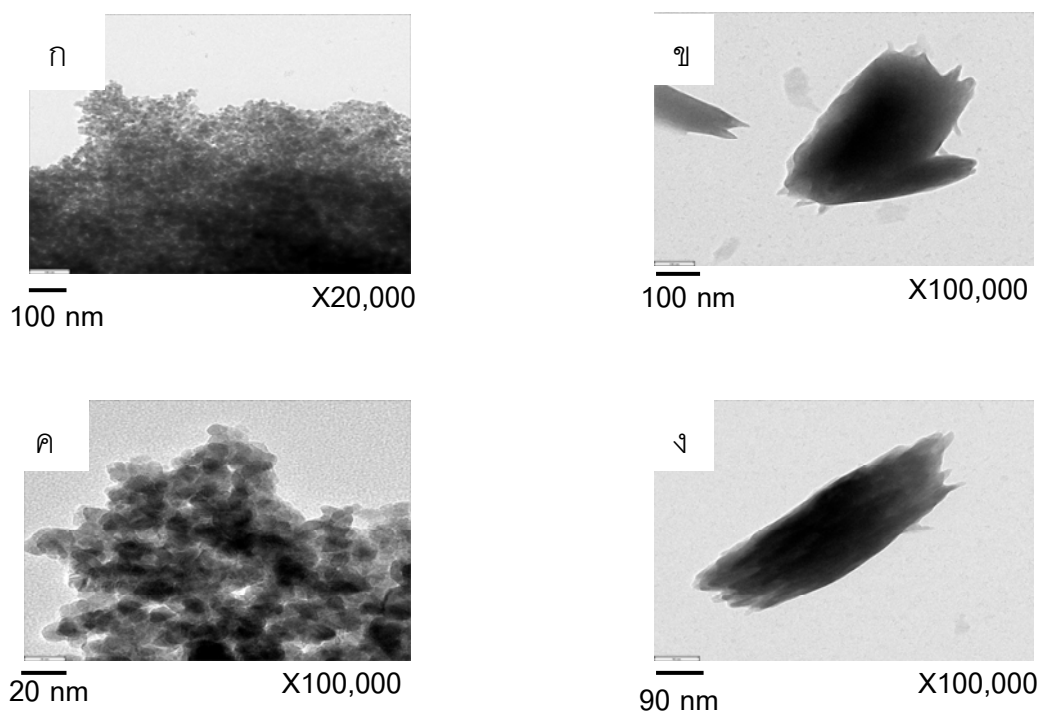
10 nm

X150,000

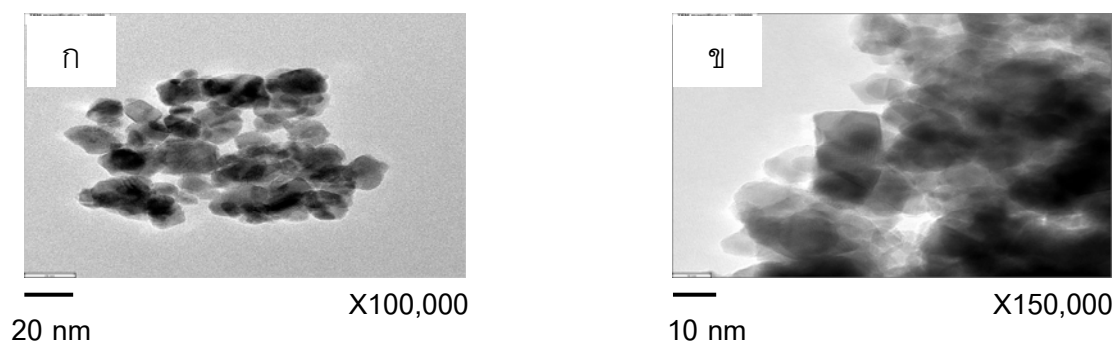
ภาพที่ 40 ภาพ TEM ของ SnCl₄_NH₂_adi ภาพ ก กำลังขยาย 200,000 เท่าและ ข กำลังขยาย 150,000 เท่า



ภาพที่ 41 ภาพ SEM ของ SnCl-NH_muc ภาพ กและข กำลังขยาย 50,000 เท่า ภาพ ค กำลังขยาย 150,000 เท่า ภาพ ง ภาพ TEM ที่กำลังขยาย 60,000 เท่า



ภาพที่ 42 ภาพ TEM ของ SnCl-NH-gluc ภาพ ก กำลังขยาย 20,000 เท่า ภาพ ข ค ง กำลังขยาย 100,000 เท่า

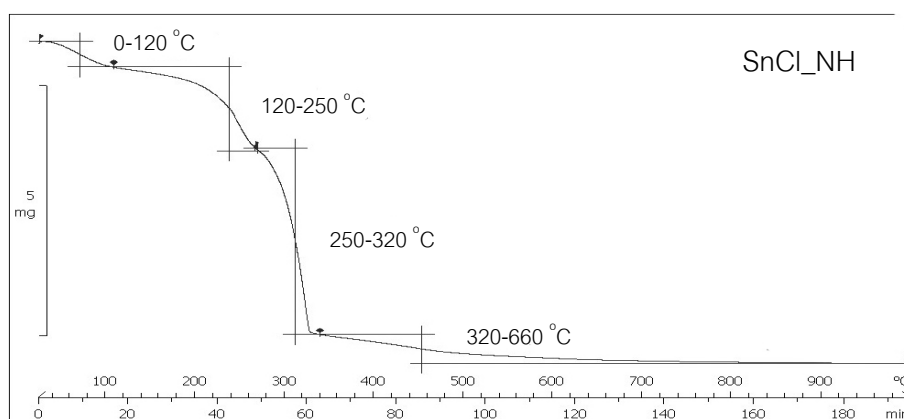


ภาพที่ 43 ภาพ TEM ของ SnCl-NH-cit ภาพ ก กำลังขยาย 100,000 เท่า ภาพ ข กำลังขยาย 150,000 เท่า

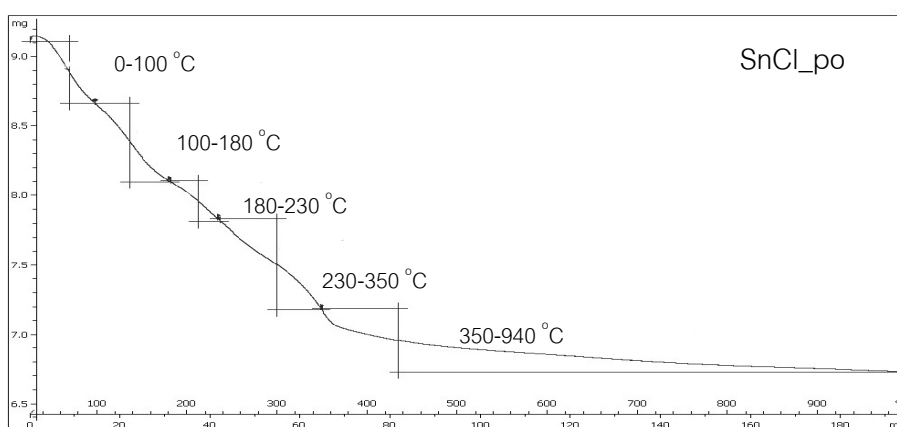
จากภาพ SEM และ TEM ของสารผลิตภัณฑ์แสดงให้เห็นว่ากรดแม่แบบมีผลทำให้ SnO_2 มีโครงสร้างจุลภาคไม่แน่นอนซึ่งต่างจากเมื่อไม่ใช้แม่แบบจะได้ SnO_2 ที่มีลักษณะทรงกลม จากภาพ SEM และ TEM ที่ศึกษา ยังไม่สามารถชี้ชัดได้ว่าขนาดของกรดและจำนวนหมู่ OH ของกรดมีผลต่อขนาดของ SnO_2 ที่ได้ แต่อาจสรุปได้ในขั้นนี้ว่ากรดที่มีจำนวนคาร์บอนมากมีโอกาสดำเนินการให้เกิดโครงสร้างจุลภาครูปแท่งได้ ขนาดอนุภาคของ SnO_2 มีขนาดใกล้เคียงกับที่คำนวณจาก XRD (ตารางที่ 4)

7. Thermo Gravimetric Analysis (TGA)

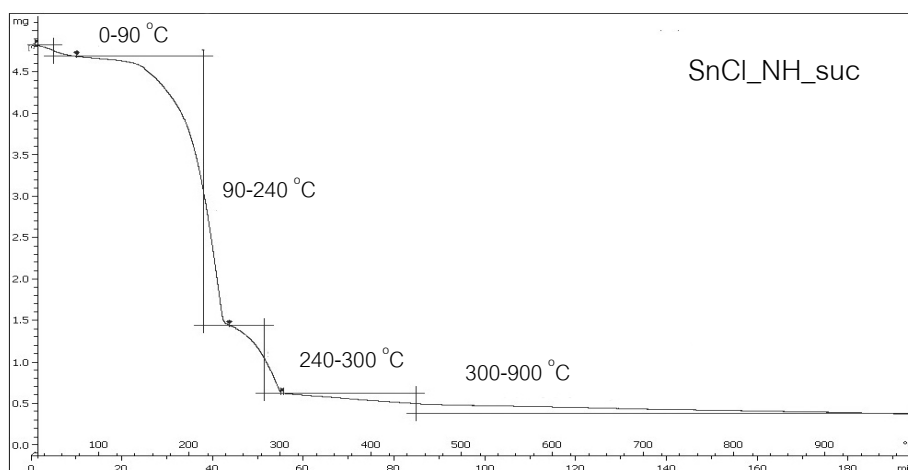
การทดลองนี้ใช้ตัวอย่างที่ยังไม่แคลไซน์เพื่อดูการสูญเสียมวลของผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิต่างๆจนถึงอุณหภูมิที่มีความเสถียรและไม่มีการสูญเสียมวลอีก ภาพที่ 44 และ 45 เป็นเทอร์โมแกรมของ SnO_2 ที่เตรียมโดยไม่ใช้กรดแม่แบบ ส่วนภาพที่ 46-53 เป็น เทอร์โมแกรมของ SnO_2 ที่เตรียมได้จากการใช้กรดแม่แบบ จะเห็นได้ว่าการสูญเสียมวลหลายขั้นตอน เริ่มต้นที่ประมาณ 100°C และเสถียรที่อุณหภูมิในช่วง $550-700^\circ\text{C}$ ยกเว้น SnCl_po ที่เริ่มเสถียรที่ 1000°C ในกรณีที่ใช้กรดแม่แบบและ propylene oxide การสูญเสียมวลเกิดจากการสลายของสารอินทรีย์ที่เกี่ยวข้องในการเตรียม นอกจากนี้ยังพบว่าไม่มีแนวโน้มที่เป็นระบบสำหรับการสูญเสียมวลของผลิตภัณฑ์ที่ศึกษา



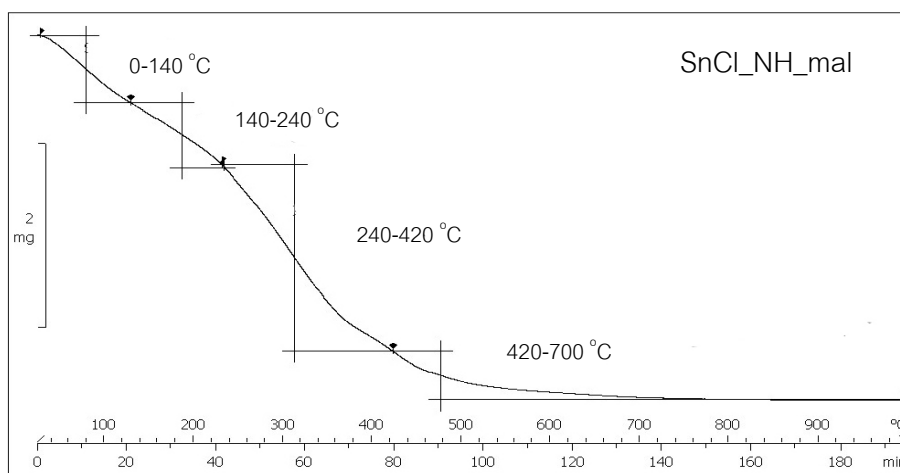
ภาพที่ 44 TGA ของผลิตภัณฑ์จากวิธีที่ 3 (SnCl_NH100)



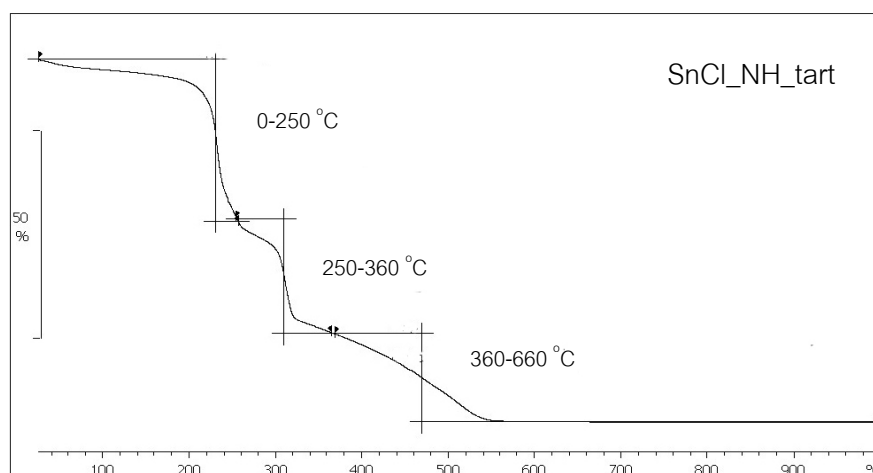
ภาพที่ 45 TGA ของผลิตภัณฑ์จากวิธีที่ 5 (SnCl_NH_po)



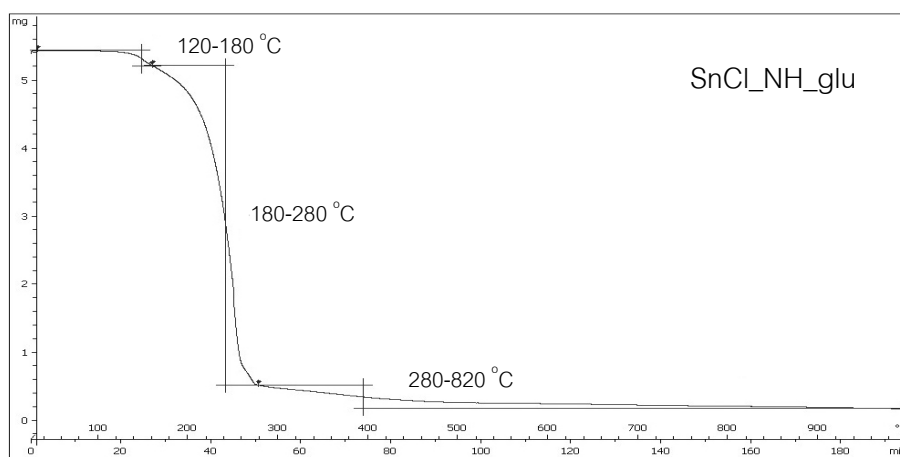
ภาพที่ 46 TGA ของผลิตภัณฑ์จากวิธีที่ 6 โดยใช้กรด succinic เป็น กรดแม่แบบ ($\text{SnCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{succ}$)



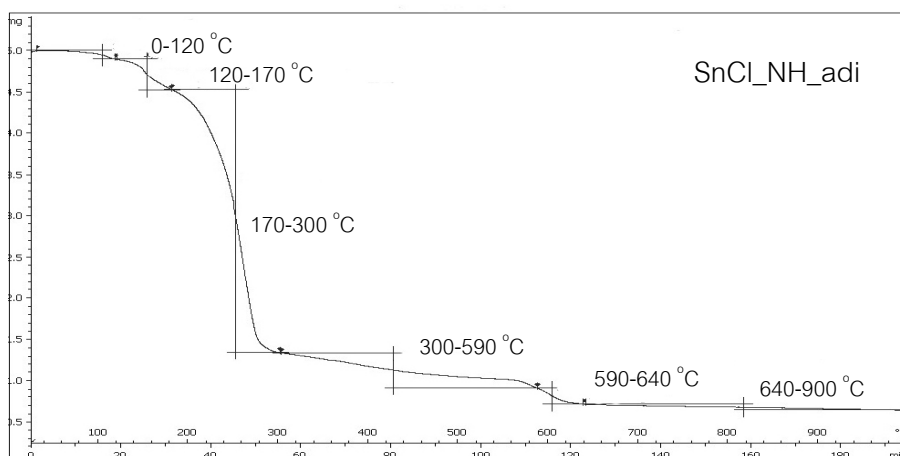
ภาพที่ 47 TGA ของผลิตภัณฑ์จากวิธีที่ 6 โดยใช้กรด malic เป็นกรดแม่แบบ



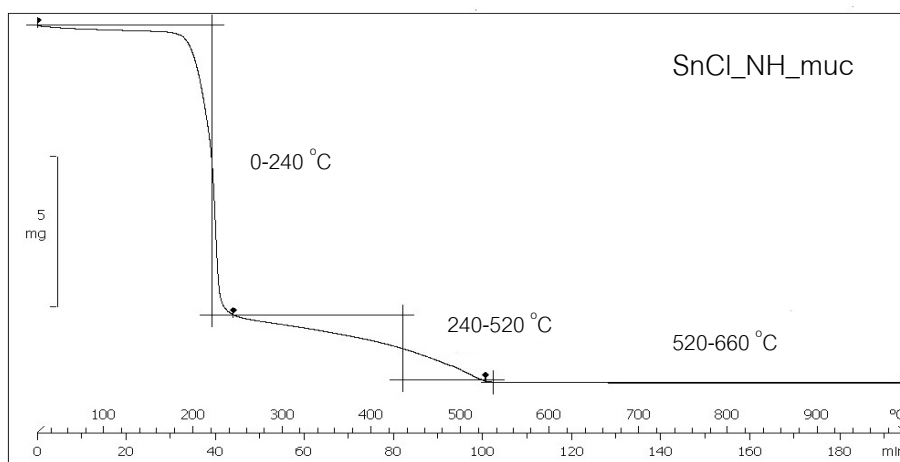
ภาพที่ 48 TGA ของผลิตภัณฑ์จากวิธีที่ 6 โดยใช้กรด tartaric เป็นกรดแม่แบบ ($\text{SnCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{tart}$)



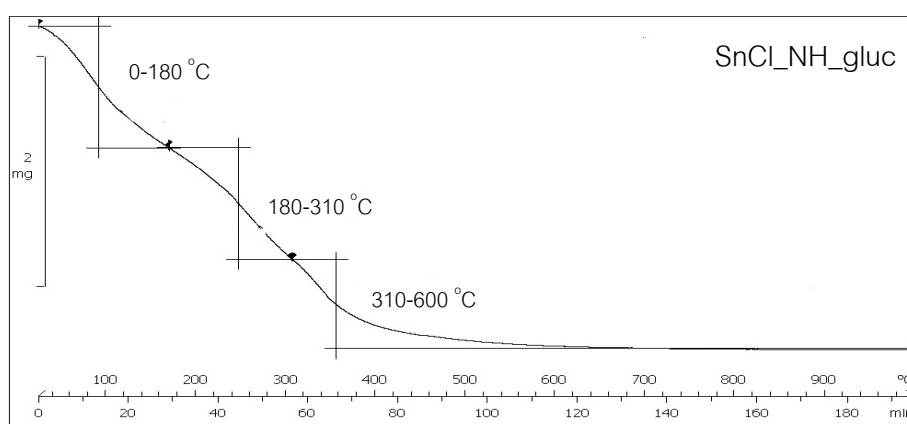
ภาพที่ 49 TGA ของผลิตภัณฑ์จากวิธีที่ 6 โดยใช้กรด glutaric เป็นกรดแม่แบบ ($\text{SnCl}_\text{NH_glu}$)



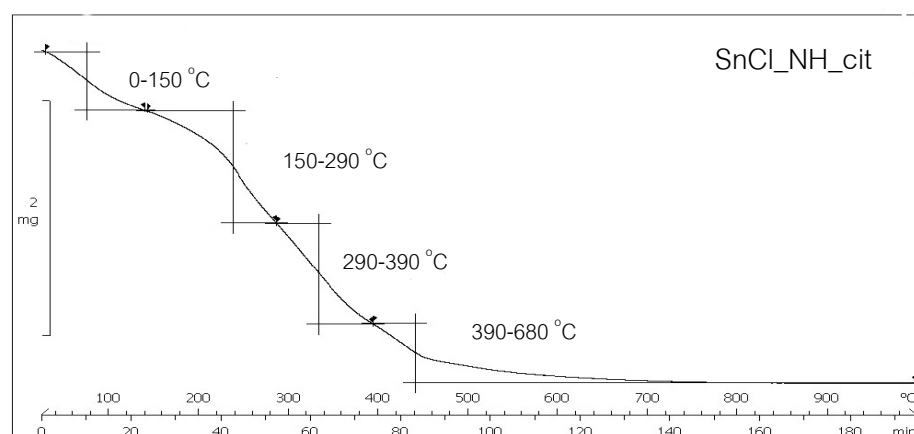
ภาพที่ 50 TGA ของผลิตภัณฑ์จากวิธีที่ 6 โดยใช้กรด adipic เป็นกรดแม่แบบ ($\text{SnCl}_\text{NH_adi}$)



ภาพที่ 51 TGA ของผลิตภัณฑ์จากวิธีที่ 6 โดยใช้กรด mucic เป็นกรดแม่แบบ

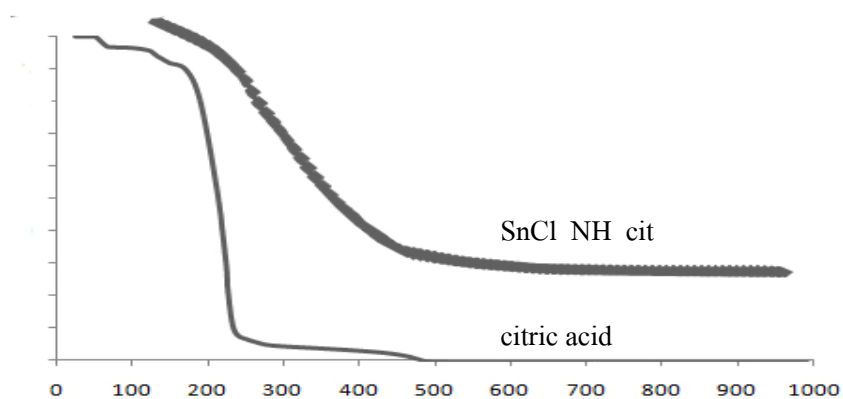


ภาพที่ 52 TGA ของผลิตภัณฑ์จากวิธีที่ 6 โดยใช้ glucose เป็นกรดแม่แบบ

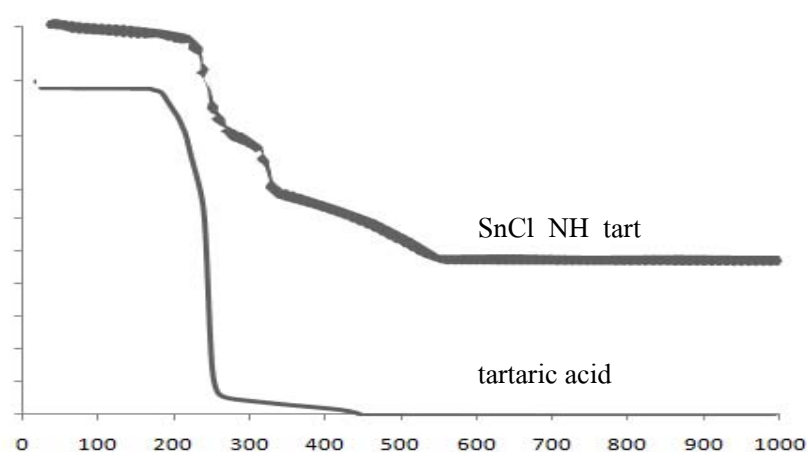


ภาพที่ 53 TGA ของผลิตภัณฑ์จากวิธีที่ 6 โดยใช้กรด citric เป็นกรดแม่แบบ (SnCl_NH_cit)

เนื่องจากเทอร์โมแกรมของผลิตภัณฑ์ที่ใช้แม่แบบบางตัวมีการสูญเสียมวลหลายขั้น จึงทำการตรวจสอบโดยเปรียบเทียบกับกรดแม่แบบและทินไดออกไซด์ที่ใช้กรดแม่แบบตัวนั้น ภาพที่ 54 และ 55 เปรียบเทียบเทอร์โมแกรมของผลิตภัณฑ์ที่ใช้กรดทาร์ทาริกและกรดซิตริกกับทินไดออกไซด์ พบว่าการสูญเสียมวลหลายขั้นตอนที่เกิดขึ้นในทินไดออกไซด์เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างแม่แบบและทินไดออกไซด์



ภาพที่ 54 TGA ของผลิตภัณฑ์จากวิธีที่ 6 โดยใช้กรด citric เป็นกรดแม่แบบ (SnCl₃NH₃cit) เมื่อเปรียบเทียบกับกรดซิตริก



ภาพที่ 55 TGA ของผลิตภัณฑ์จากวิธีที่ 6 โดยใช้กรด tartaric เป็น กรดแม่แบบ (SnCl₃NH₃tart) เมื่อเปรียบเทียบกับกรดทาร์ทาริก

8. BET (Brunauer Emmett Teller)

คำนวณพื้นที่ผิวได้จากสมการ BET

$$\frac{1}{v[(\frac{P_0}{P}) - 1]} = \frac{c - 1}{v_m c} \frac{P}{P_0} + \frac{1}{v_m c}$$

เมื่อ P_0 = ความดัน ณ จุดอิ่มตัวของการดูดซับ (saturation pressure of adsorbed)

P = ความดัน ณ จุดสมดุลของการดูดซับ (equilibrium pressure of adsorbed)

v = ปริมาณแก๊สที่ดูดซับ (adsorption gas quantity)

v_m = ปริมาณแก๊สที่ดูดซับชั้นแรก (monolayer adsorption gas quantity)

c = ค่าคงที่ BET

$$\text{เมื่อวาดกราฟโดยหาความชันระหว่าง } \frac{1}{v[(\frac{P_0}{P})-1]} \text{ กับ } \frac{P}{P_0} \text{ จะได้}$$

$$\text{ความชัน} = \frac{c-1}{v_m c}$$

$$\text{จุดตัด} = \frac{1}{v_m c}$$

คำนวณ v_m และ c จากสมการความชันและจุดตัด พื้นที่ผิวคำนวณได้จากสมการ

$$S = N_A v_m \sigma$$

เมื่อ S = พื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area)
 N_A = เลขอาโวกาโดร (Avogadro's number)
 σ = พื้นที่ผิวของแก๊สที่ถูกดูดซับ 1 โมเลกุล ($\sigma = 16.2 \text{ \AA}^2$ สำหรับไนโตรเจน)

คำนวณปริมาตรของรูพรุนและขนาดของรูพรุนได้จากวิธี Barret-Joyner-Halenda (BJH) ซึ่งแสดงผลไว้ในตารางที่ 5

ตารางที่ 5 พื้นที่ผิว ปริมาตรของรูพรุนและขนาดของรูพรุนของ SnO_2

วิธี	พื้นที่ผิว (m^2/g)	ปริมาตรของรูพรุน (cm^3/g)	ขนาดของรูพรุน ($\text{\AA}$)
Sn_NH_cit8	22.55	0.1878	420.3
SnCl_NH100	21.19	0.1656	312.5
SnCl_po	25.41	0.1857	292.3
SnCl_NH_muc	16.77	0.1077	256.8

จากตารางที่ 5 พื้นที่ผิวของ SnO_2 ที่เตรียมได้อยู่ในช่วง $16 - 26 \text{ m}^2/\text{g}$ ปริมาตรและขนาดของรูพรุนอยู่ในช่วง $0.1 - 0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ และ $256 - 421 \text{ \AA}$ ตามลำดับ SnCl_po มีพื้นที่ผิวมากที่สุด แต่ Sn_NH_cit8 มีปริมาตรของรูพรุนมากที่สุดและขนาดของรูพรุนกว้างที่สุด ในขณะที่ SnCl_NH_muc มีพื้นที่ผิว ปริมาตรของรูพรุนและขนาดของรูพรุนน้อยที่สุด แสดงว่าการใช้กรดมุซิกทำให้

การกระจายตัวของ SnO_2 ต่ำลง และการผ่านการเกิดเจล (Sn_NH_cit8 และ SnCl_po) มีส่วนทำให้พื้นที่ผิว ปริมาตรและขนาดของรูพรุนเพิ่มขึ้น

9. Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS)

ช่องว่างแถบพลังงาน (band gap) หาได้จากสเปกตรัมของการสะท้อนแบบการแพร่ (diffuse reflectance spectrum) การดูดกลืนทางแสงแทนได้ด้วยฟังก์ชัน Kubelka-Munk (KM) ซึ่งคำนวณจากสเปกตรัม DRS ที่การกระเจิงแสงคงที่

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

เมื่อ $F(R)$ = ฟังก์ชัน Kubelka-Munk ในที่นี้คือการดูดกลืน (absorbance, A)

R = ความสะท้อน (reflectance)

แทน $F(R)$ ด้วย A จะได้

$$A = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

สัมประสิทธิ์การดูดกลืน α สัมพันธ์กับพลังงานการกระตุ้น ($E_{\text{exc}} = h\nu$) ดังนี้

$$\alpha(\nu) = \frac{B(h\nu - E_g)^n}{h\nu}$$

เมื่อ $\alpha(\nu)$ = สัมประสิทธิ์การดูดกลืนที่ ν (absorption edge)

B = ค่าคงที่

E_g = ช่องว่างแถบพลังงานทางแสง (optical band gap)

n = เท่ากับ $\frac{1}{2}$ เมื่อเป็นการทรานซิชันแบบยินยอม (allowed transition)

เนื่องจาก $\alpha(\nu) \propto A$

ดังนั้น

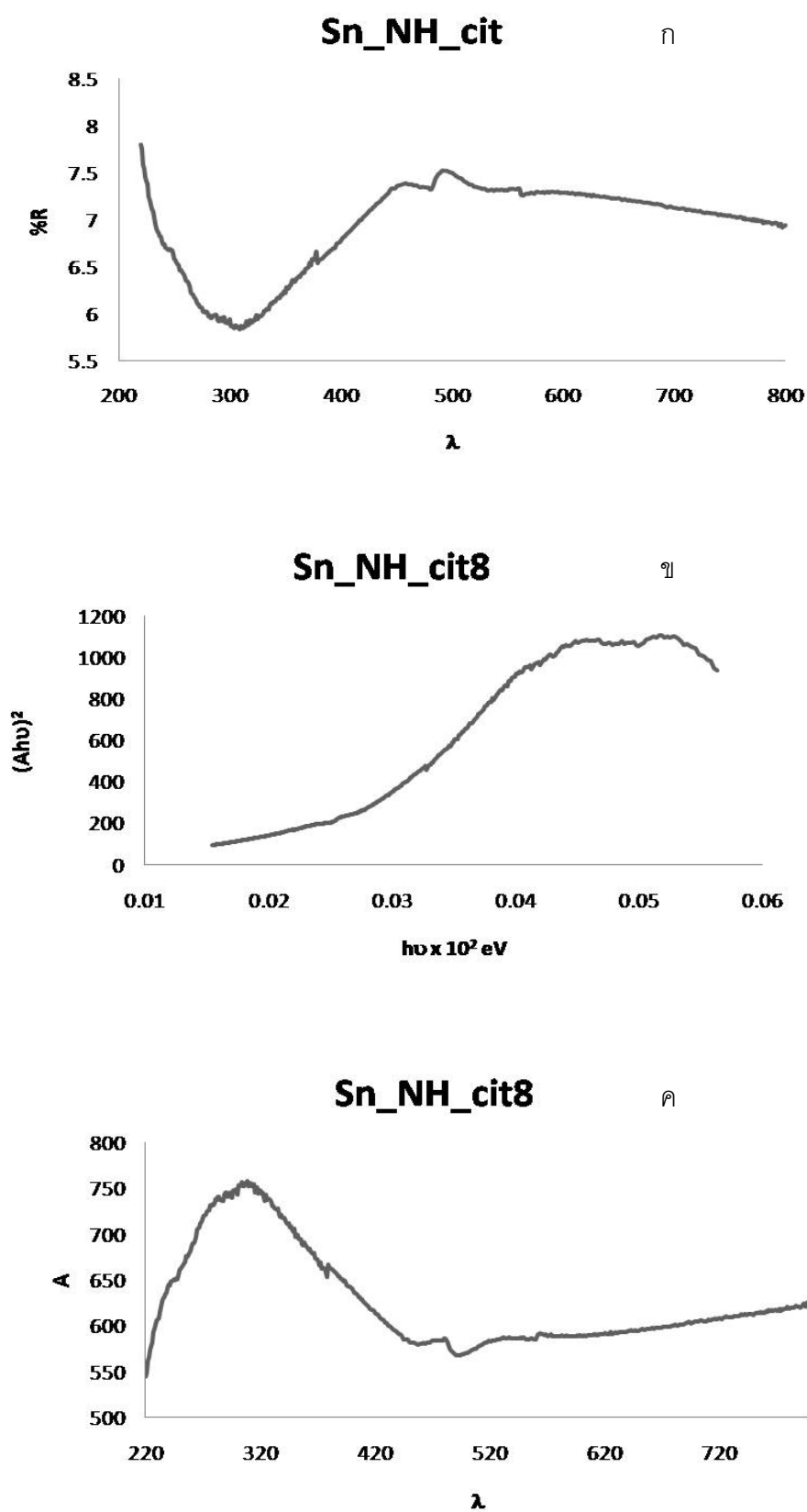
$$A = \frac{B(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}}}{h\nu}$$

$$Ah\nu = B(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}}$$

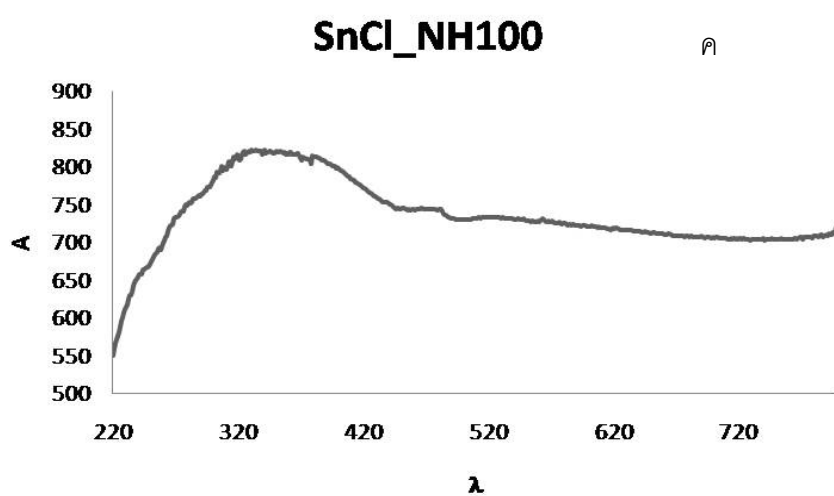
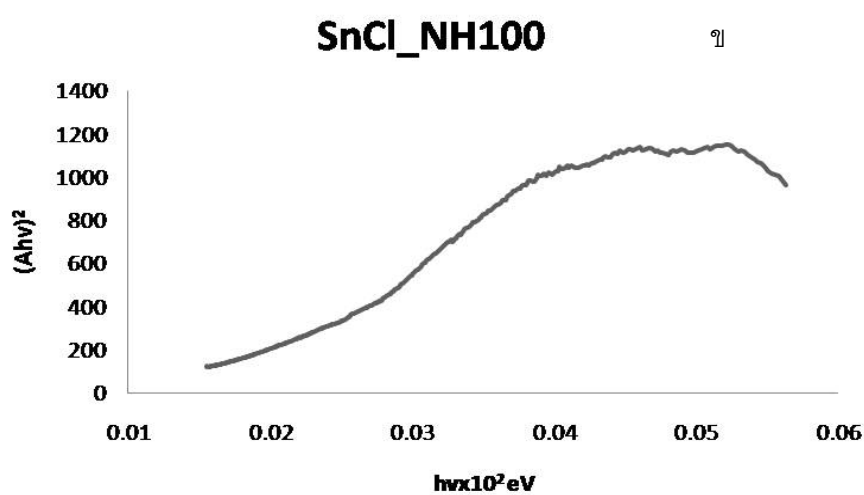
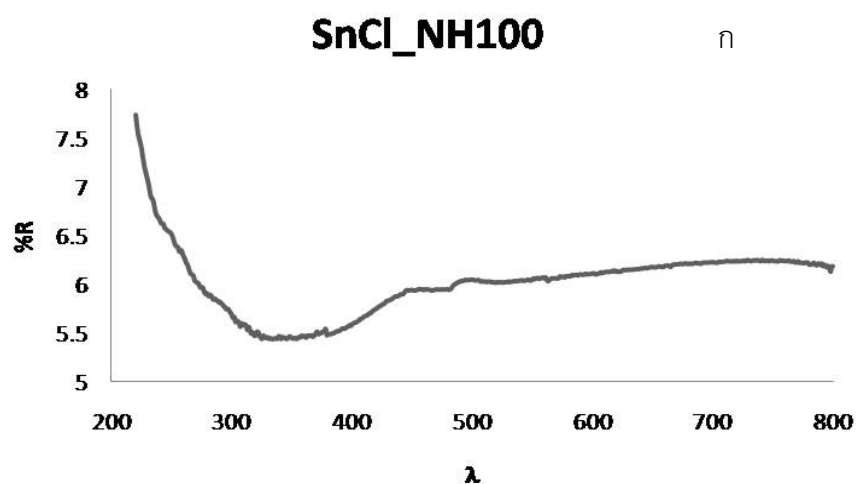
$$(Ah\nu)^2 = B\nu - E_g$$

ดังนั้นคำนวณช่องว่างแถบพลังงานทางแสงได้โดยวาดกราฟระหว่าง $(Ah\nu)^2$ กับ $h\nu$ แล้วลากเส้นจากส่วนของเส้นตรงของกราฟจนตัด $h\nu$ (Deng and Hossenlopp, 2005) หรือสามารถหาได้จากวาดกราฟระหว่างการดูดกลืนที่คำนวณจากสเปกตรัม DRS กับความยาวคลื่น (Umebayashi *et al*, 2002) รายละเอียดวิธีคำนวณได้แสดงในภาคผนวก ข ภาพที่ 56 – 68 แสดงสเปกตรัม DRS ของทินไดออกไซด์ที่เตรียมได้และแคลไซน์แล้ว

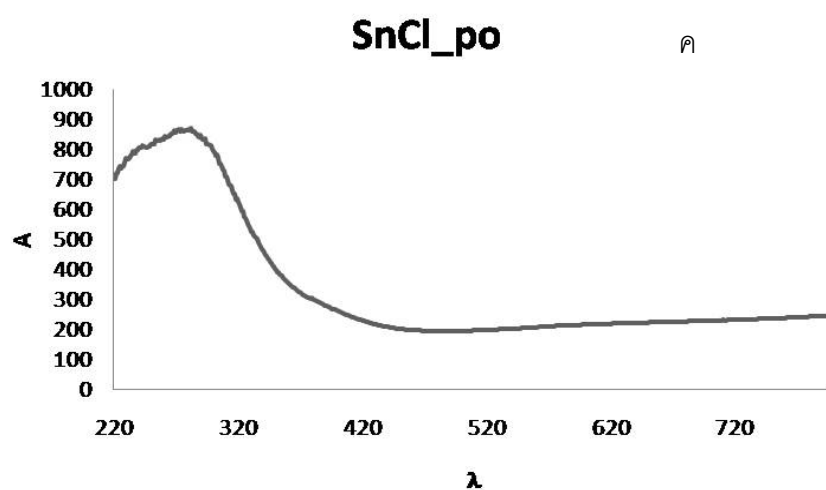
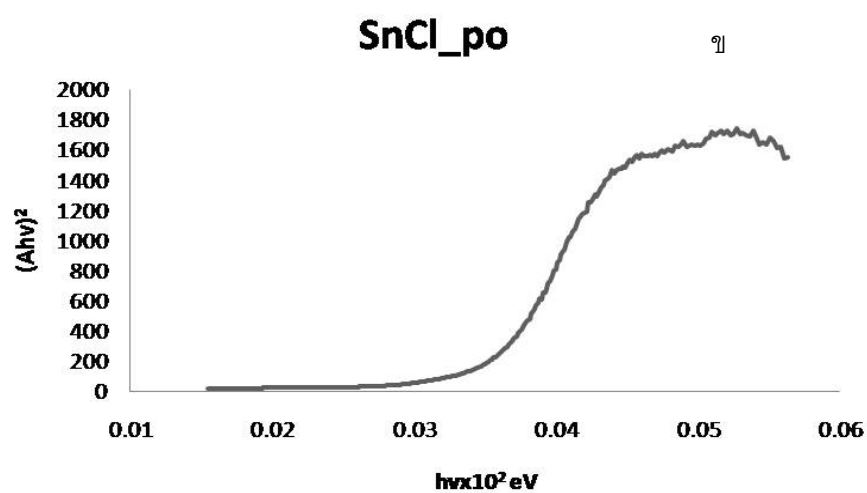
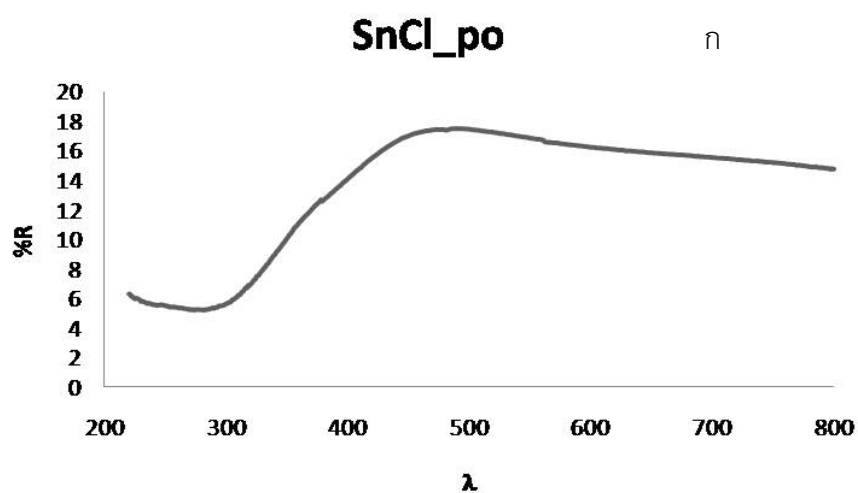
จากตารางที่ 6 ช่องว่างแถบพลังงานของ SnO_2 อยู่ในช่วง 2.12 – 3.65 eV ซึ่งอยู่ในช่วงของ SnO (2.5 – 3 eV) และ SnO_2 (3.6 – 3.9 eV) แสดงว่า SnO_2 ที่สังเคราะห์ได้มีเฟสของ SnO ปนอยู่ การหาช่องว่างแถบพลังงานของทั้ง 2 วิธีมีแนวโน้มที่เหมือนกัน โดย SnCl_{po} มีค่าสูงสุดและ SnCl_{NH} มีค่าต่ำสุด แต่วิธีวาดกราฟของ $(Ah\nu)^2$ กับ $h\nu$ ให้ค่ามากกว่าวิธีวาดกราฟระหว่างการดูดกลืนที่คำนวณจากสเปกตรัม DRS กับความยาวคลื่น



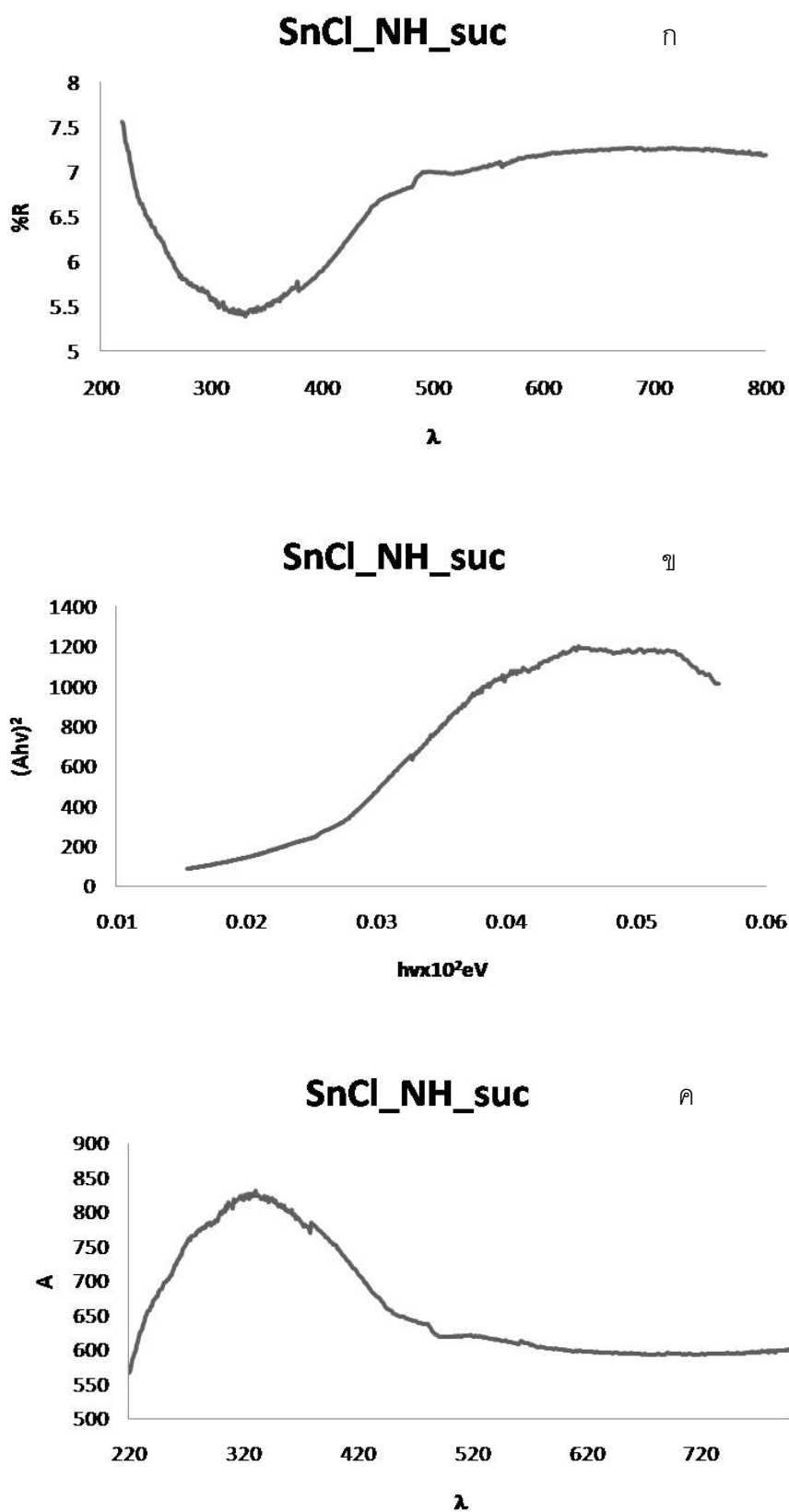
ภาพที่ 56 สเปกตรัม DRS ของ Sn_NH_cit8 ก) วาดระหว่าง %R กับความยาวคลื่น ข) วาดระหว่าง $Ah\nu^2$ กับ $h\nu$ ค) วาดระหว่างการดูดกลืนกับความยาวคลื่น



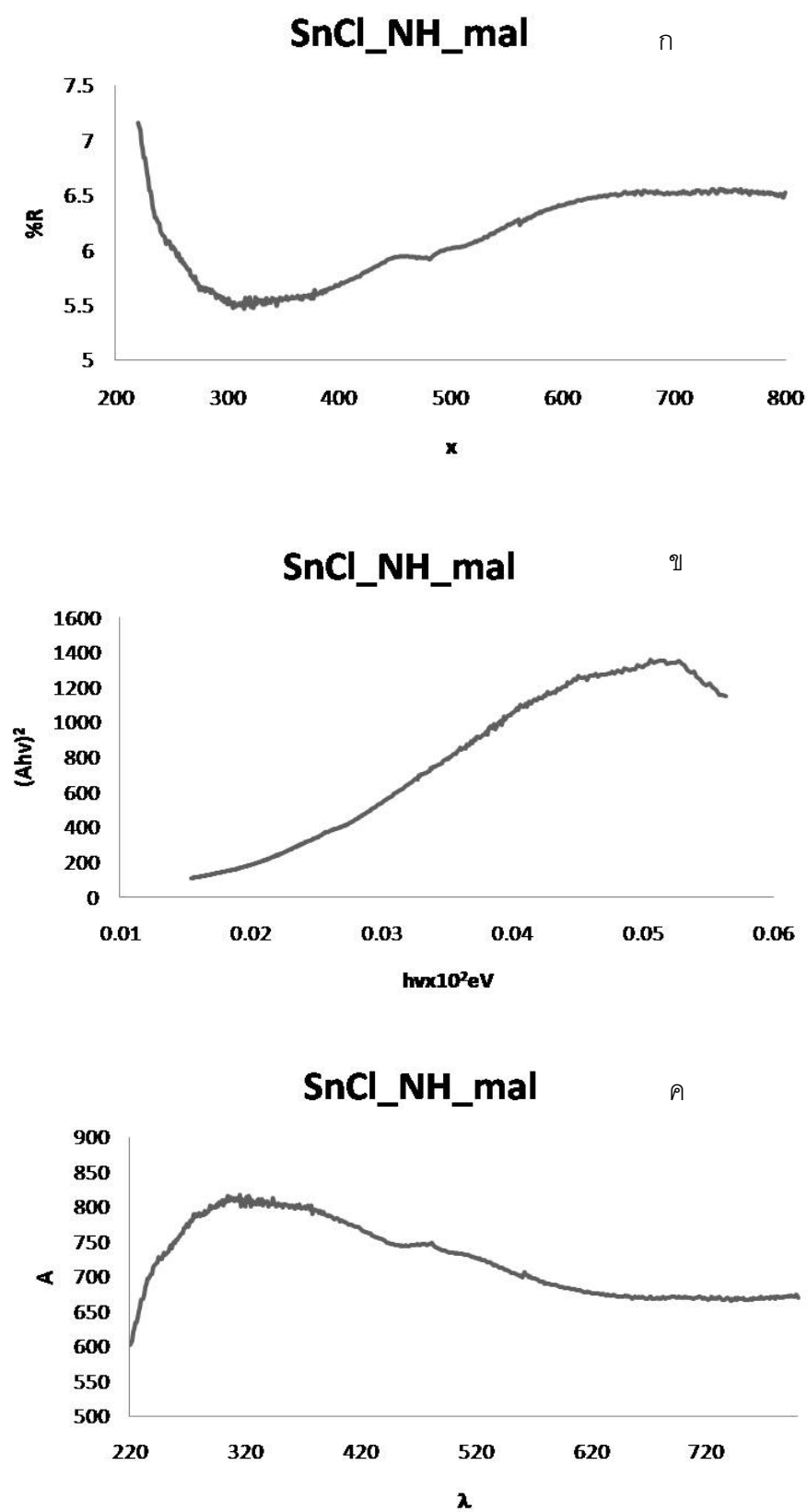
ภาพที่ 57 สเปกตรัม DRS ของ SnCl₄_NH100 ก) วาดระหว่าง %R กับความยาวคลื่น ข) วาดระหว่าง $Ah\nu^2$ กับ $h\nu$ ค) วาดระหว่างการดูดกลืนกับความยาวคลื่น



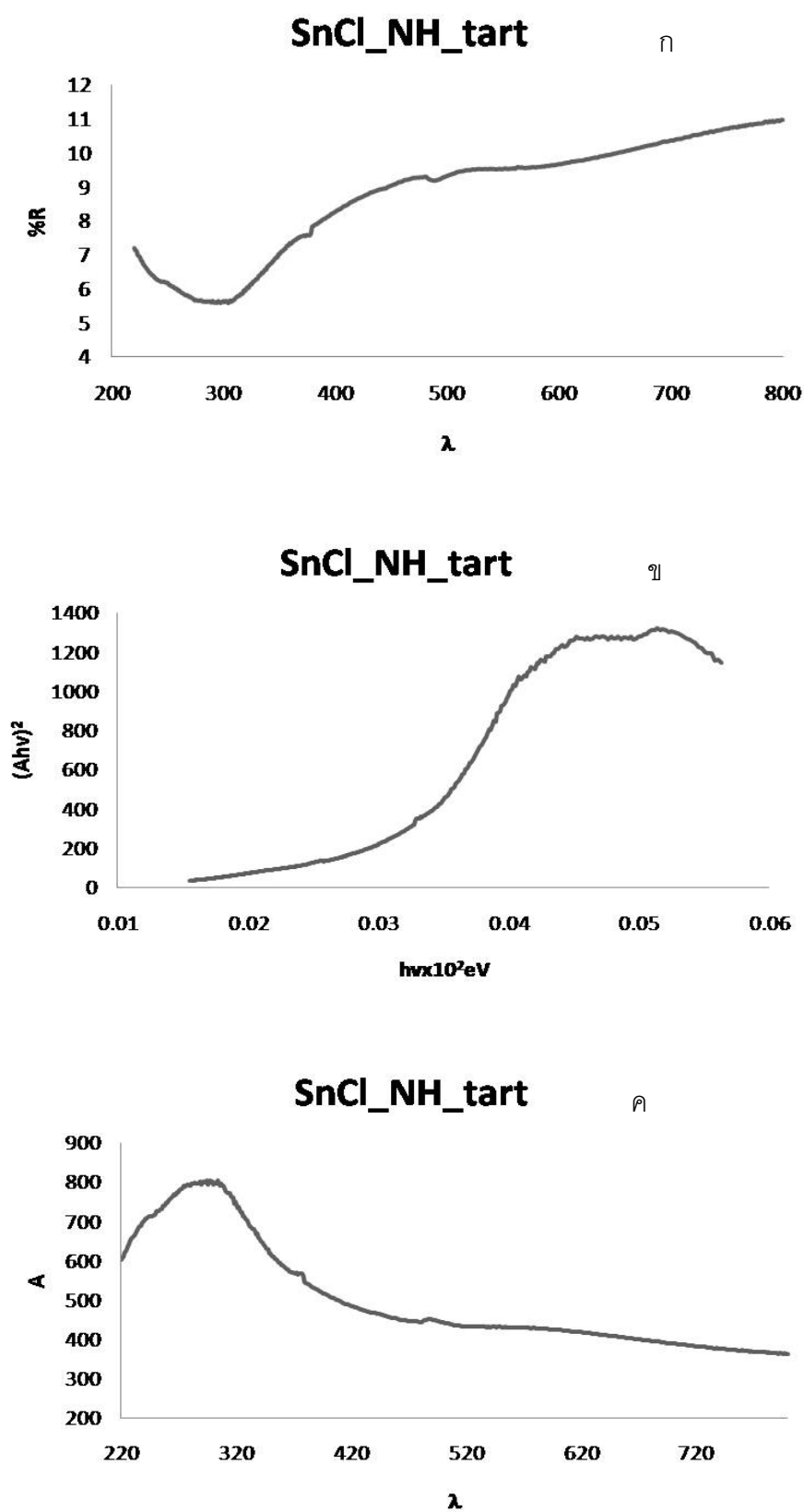
ภาพที่ 59 สเปกตรัม DRS ของ SnCl_po ก) วาดระหว่าง %R กับความยาวคลื่น ข) วาดระหว่าง $Ah\nu^2$ กับ $h\nu$ ค) วาดระหว่างการดูดกลืนกับความยาวคลื่น



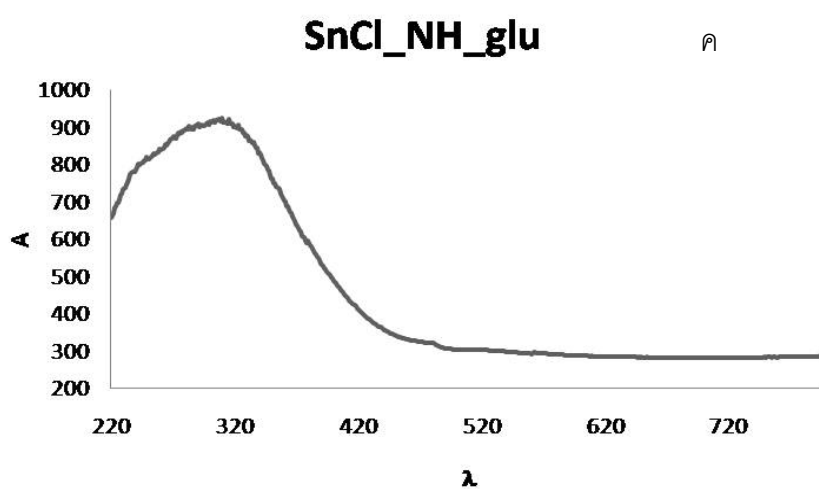
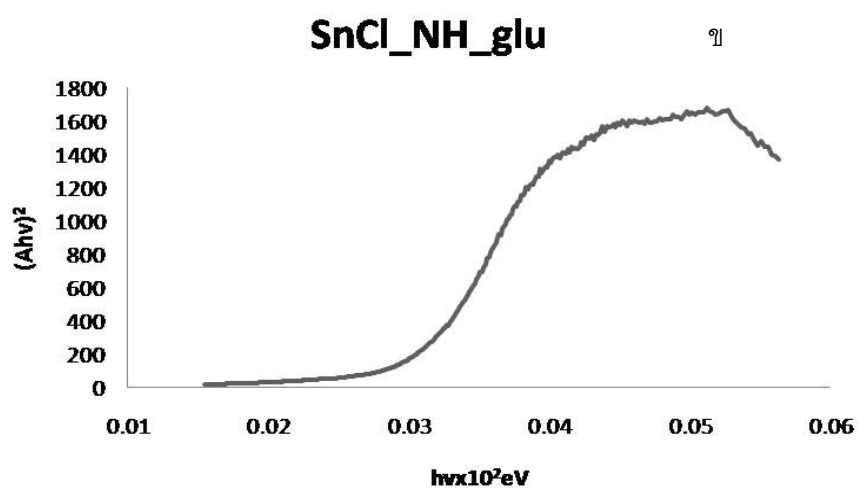
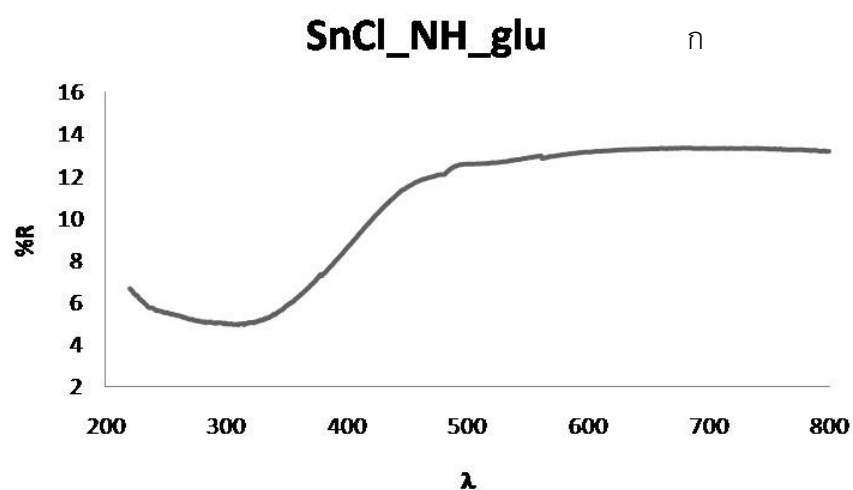
ภาพที่ 59 สเปกตรัม DRS ของ SnCl₄_NH₄_suc ก) วาดระหว่าง %R กับความยาวคลื่น ข) วาดระหว่าง $Ah\nu^2$ กับ $h\nu$ ค) วาดระหว่าง การดูดกลืน กับความยาวคลื่น



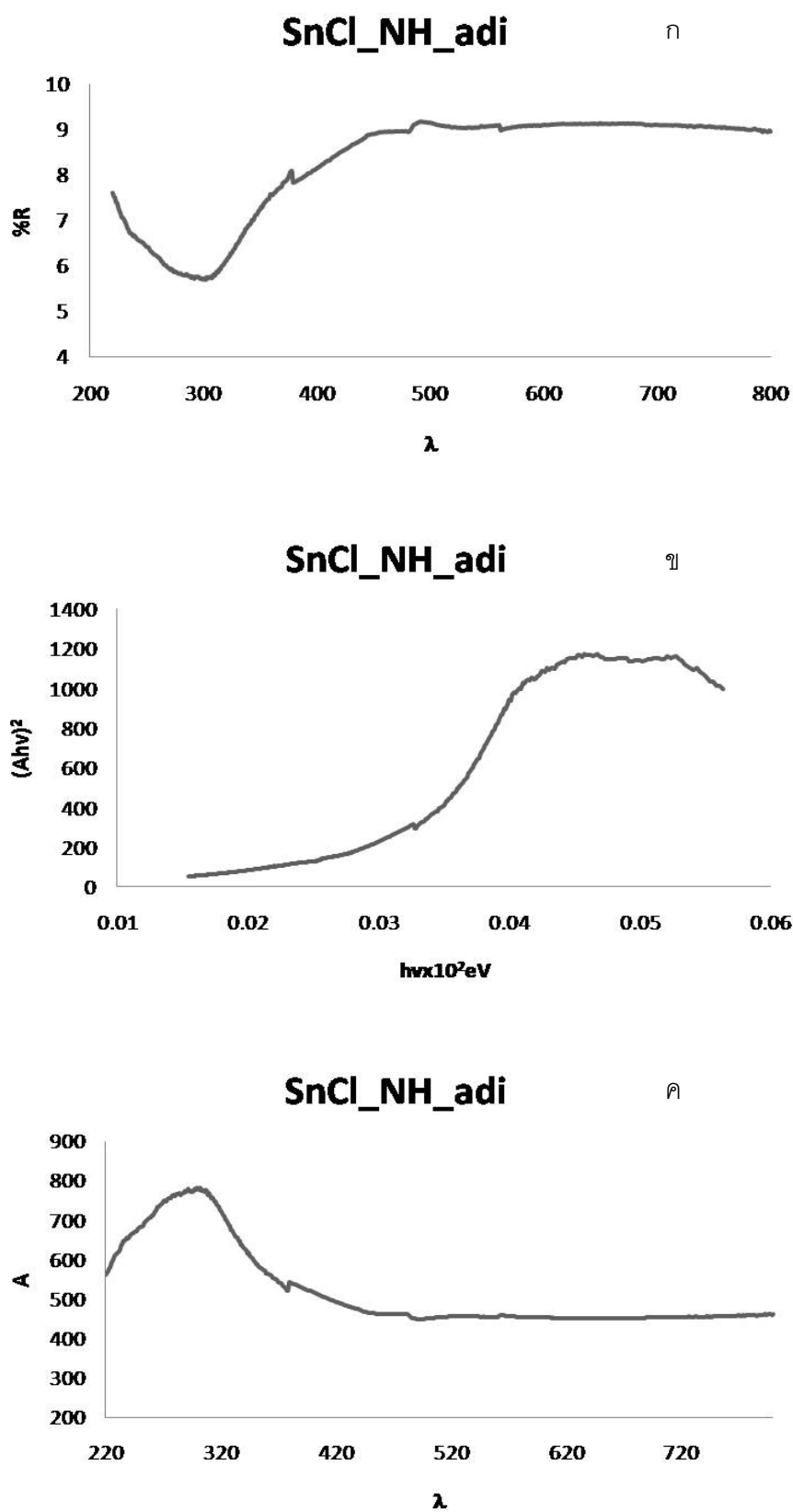
ภาพที่ 60 สเปกตรัม DRS ของ SnCl₄_NH₃_mal ก) วาดระหว่าง %R กับความยาวคลื่น ข) วาดระหว่าง $Ah\nu^2$ กับ $h\nu$ ค) วาดระหว่างการดูดกลืนกับความยาวคลื่น



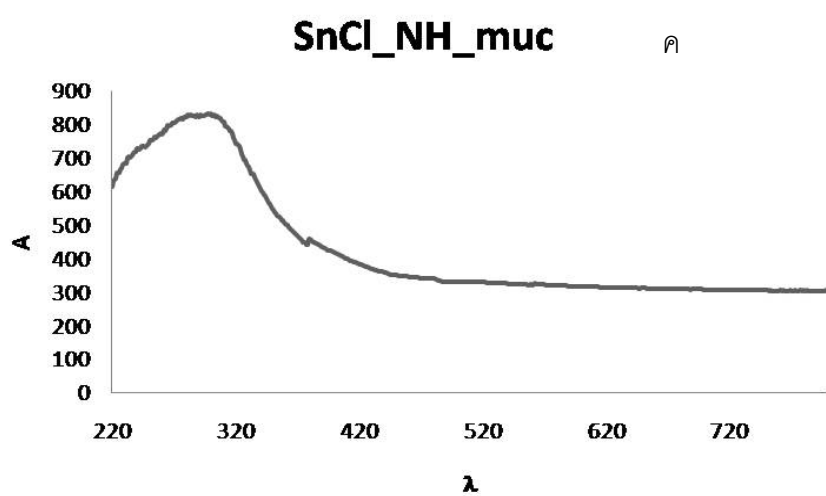
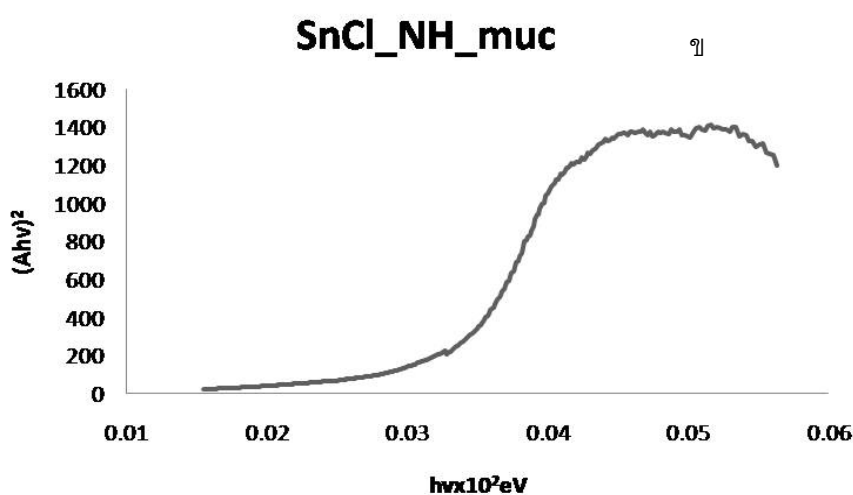
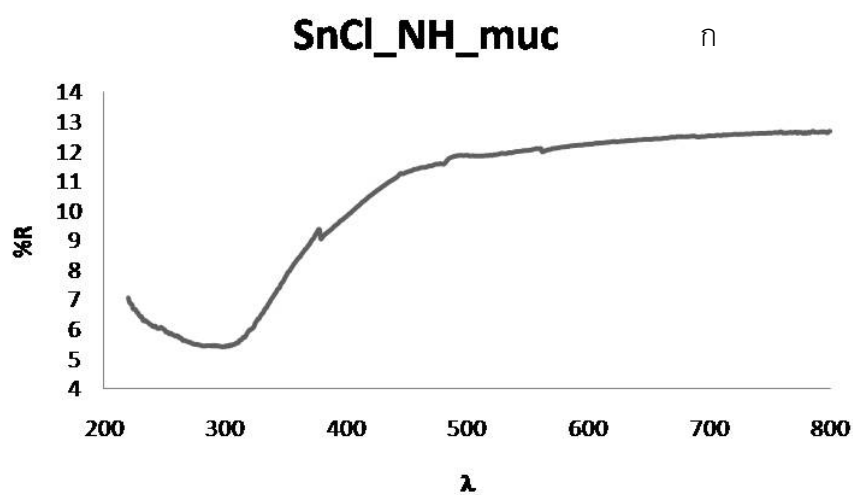
ภาพที่ 61 สเปกตรัม DRS ของ SnCl_{NH}_tart ก) วาดระหว่าง %R กับความยาวคลื่น ข) วาดระหว่าง $Ah\nu^2$ กับ $h\nu$ ค) วาดระหว่างการดูดกลืนกับความยาวคลื่น



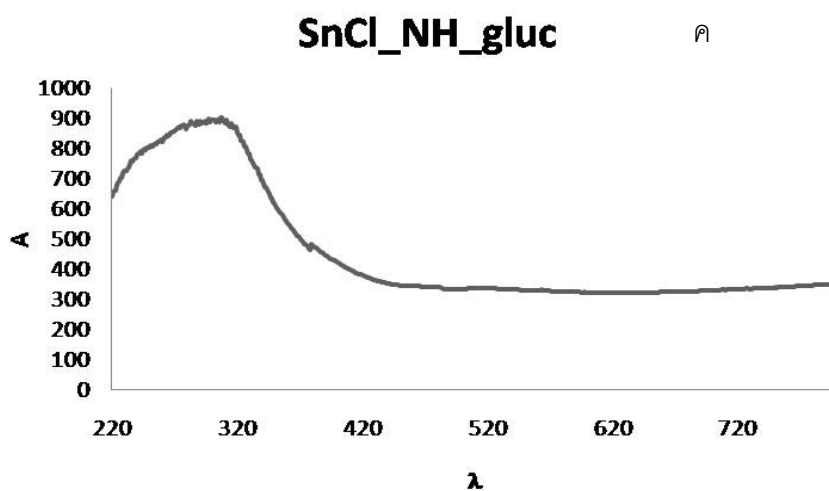
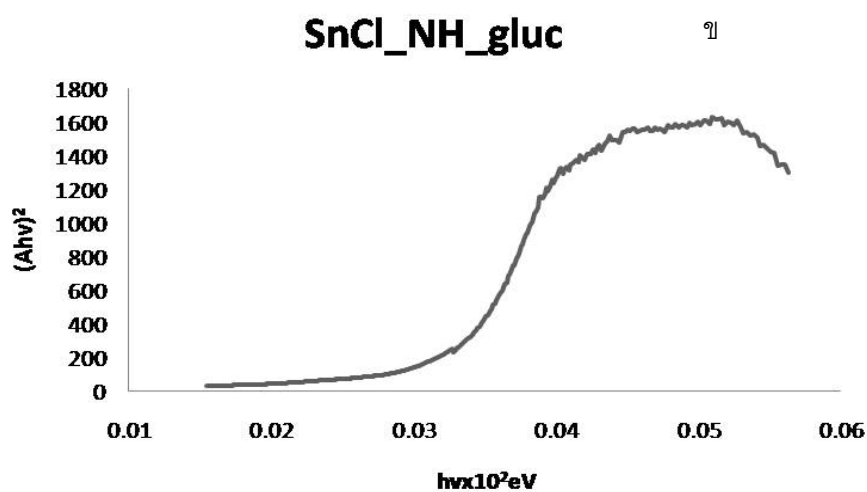
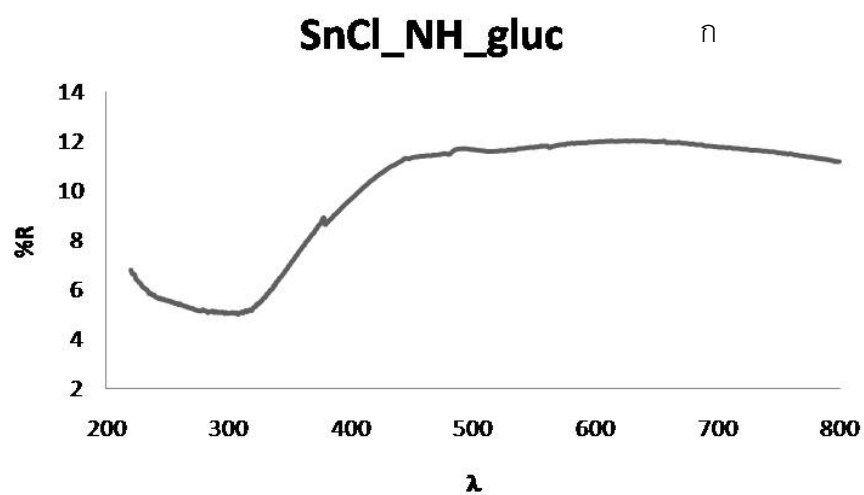
ภาพที่ 62 สเปกตรัม DRS ของ SnCl₄_NH₄_glu ก) วาดระหว่าง %R กับความยาวคลื่น ข) วาดระหว่าง $Ah\nu^2$ กับ $h\nu$ ค) วาดระหว่างการดูดกลืนกับความยาวคลื่น



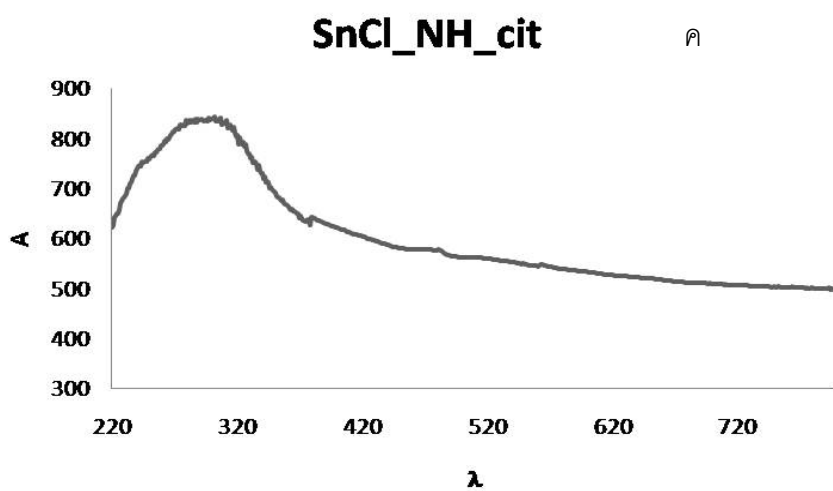
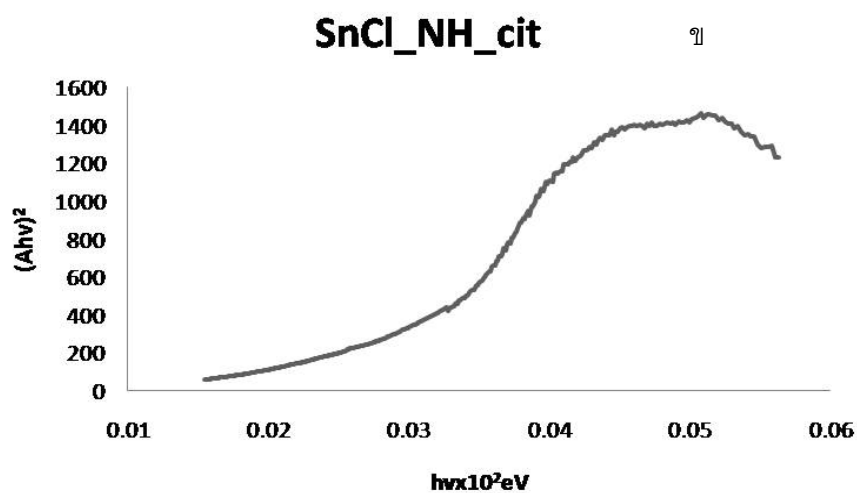
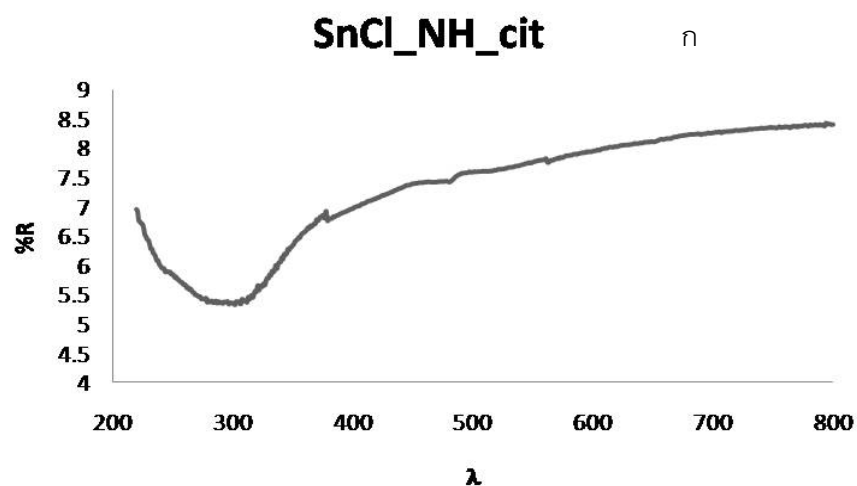
ภาพที่ 63 สเปกตรัม DRS ของ SnCl₄NH₄adi ก) วาดระหว่าง %R กับความยาวคลื่น ข) วาดระหว่าง $Ah\nu^2$ กับ $h\nu$ ค) วาดระหว่าง การดูดกลืนกับความยาวคลื่น



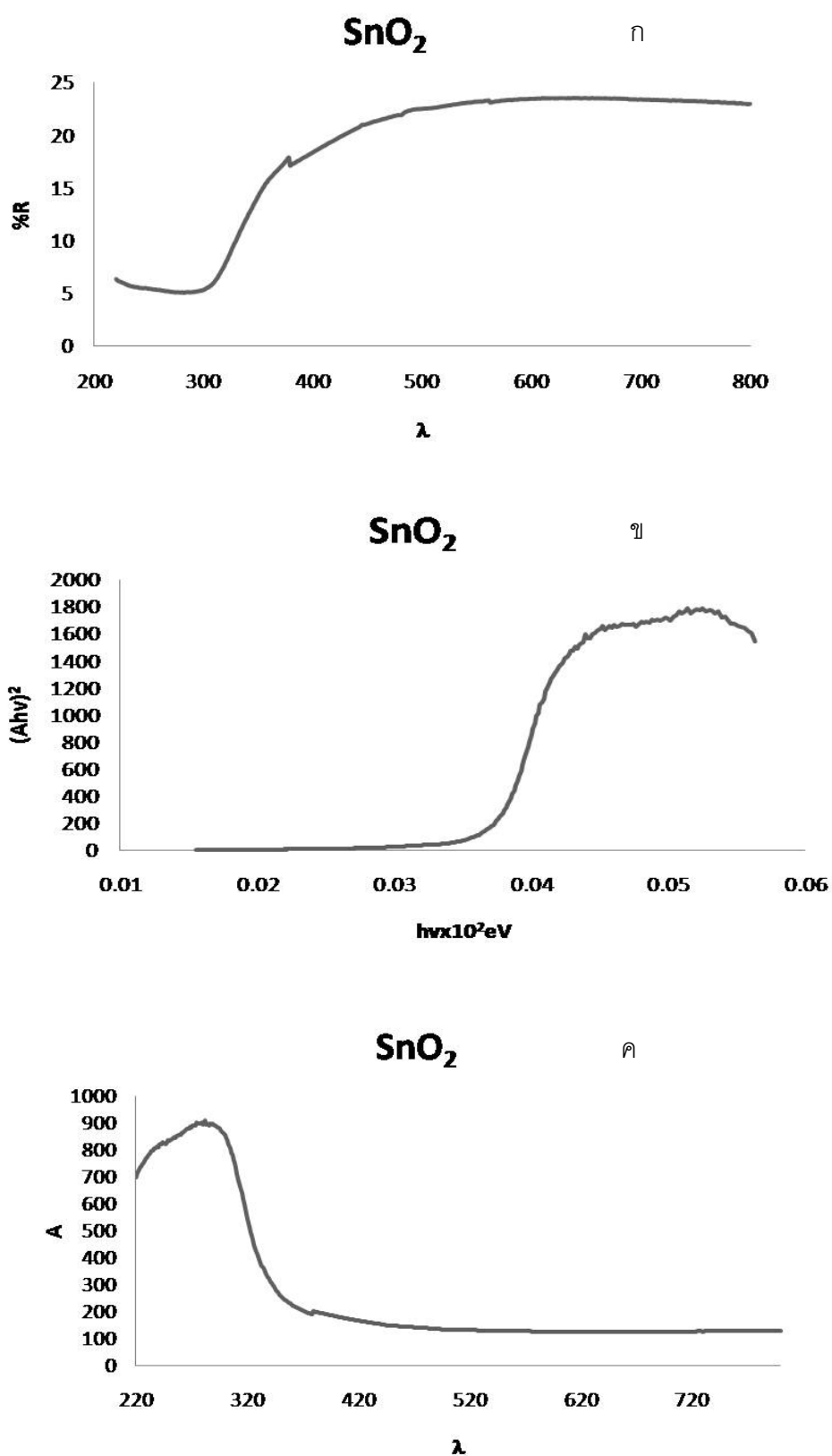
ภาพที่ 64 สเปกตรัม DRS ของ SnCl₄NH₄muc ก) วาดระหว่าง %R กับความยาวคลื่น ข) วาดระหว่าง $Ah\nu^2$ กับ $h\nu$ ค) วาดระหว่างการดูดกลืนกับความยาวคลื่น



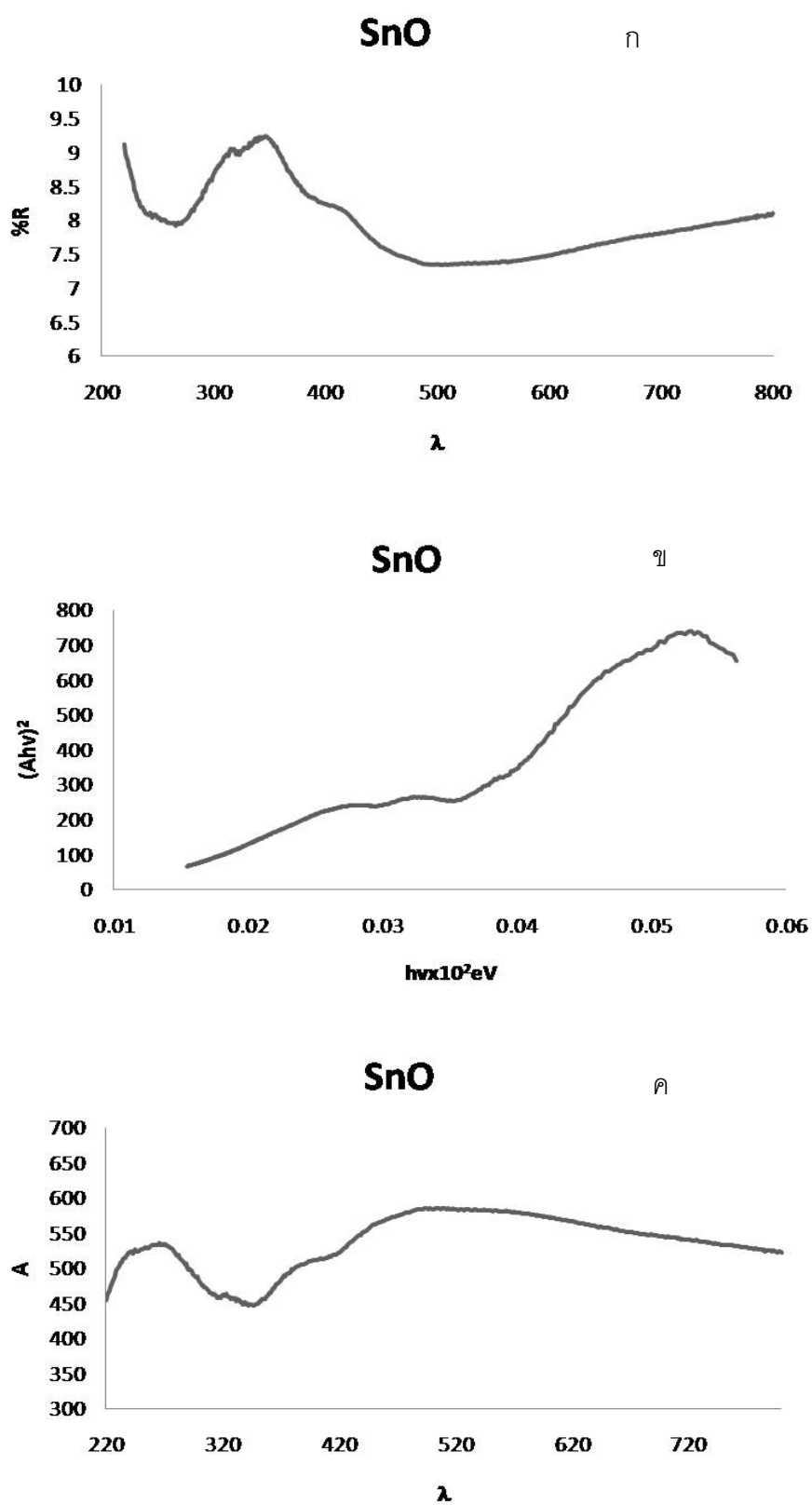
ภาพที่ 65 สเปกตรัม DRS ของ SnCl₄_NH₄_gluc ก) วาดระหว่าง %R กับความยาวคลื่น ข) วาดระหว่าง $Ah\nu^2$ กับ $h\nu$ ค) วาดระหว่าง การดูดกลืน กับความยาวคลื่น



ภาพที่ 66 สเปกตรัม DRS ของ SnCl₄_NH₄_cit ก) วาดระหว่าง %R กับความยาวคลื่น ข) วาดระหว่าง $Ah\nu^2$ กับ $h\nu$ ค) วาดระหว่าง การดูดกลืนกับความยาวคลื่น



ภาพที่ 67 สเปกตรัม DRS ของ SnO₂ ทางการค้า ก) วาดระหว่าง %R กับความยาวคลื่น ข) วาดระหว่าง $Ah\nu^2$ กับ $h\nu$ ค) วาดระหว่าง การดูดกลืนกับความยาวคลื่น



ภาพที่ 68 สเปกตรัม DRS ของ SnO ทางกราฟ ก) วาดระหว่าง %R กับความยาวคลื่น ข) วาดระหว่าง $Ah\nu^2$ กับ $h\nu$ ค) วาดระหว่างการดูดกลืนกับความยาวคลื่น

ตารางที่ 6 ช่องว่างแถบพลังงานของ SnO_2 โดยเปรียบเทียบการหาทั้งสองวิธี

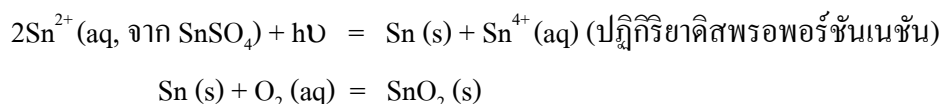
วิธี	รหัส	E_g (eV)	
		$A - \lambda'$	$(Ah\nu)^2 - h\nu''$
1. Sn + citric acid + conc NH_4OH	Sn_NH_cit8	2.55	2.63
3. SnCl_4 + conc NH_4OH	SnCl_NH100	1.94	2.12
4. SnCl_4 + propylene oxide	SnCl_po	3.26	3.63
5. SnCl_4 + succinic + conc NH_4OH	SnCl_NH_suc	2.39	2.42
6. SnCl_4 + malic acid + conc NH_4OH	SnCl_NH_mal	1.95	2.16
7. SnCl_4 + tartaric acid + conc NH_4OH	SnCl_NH_tart	2.90	3.20
8. SnCl_4 + glutaric acid + conc NH_4OH	SnCl_NH_glu	2.82	3.12
9. SnCl_4 + adipic acid + conc NH_4OH	SnCl_NH_adi	2.63	2.76
10. SnCl_4 + mucic acid + conc NH_4OH	SnCl_NH_muc	3.13	3.38
11. SnCl_4 + glucose + conc NH_4OH	SnCl_NH_gluc	3.06	3.24
12. SnCl_4 + citric acid + conc NH_4OH	SnCl_NH_cit	3.02	3.35
13. SnO_2 commercial	-	3.59	3.77
14. SnO commercial	-	2.56	2.62

หมายเหตุ ' คือค่าที่ได้จากการวาดกราฟระหว่าง A กับ λ

" คือค่าที่ได้จากการวาดกราฟระหว่าง $(Ah\nu)^2$ กับ $h\nu$

10. ตัวตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจน

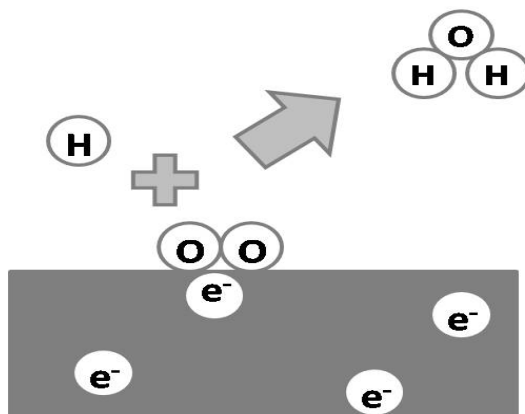
จากภาพที่ 15 ข เขียนสมการแสดงปฏิกิริยาของ PCD ได้ดังนี้



ขณะที่ฉายแสงยูวี (UV light) ไปที่สารละลาย ($\text{SnSO}_4 + \text{SnO}_2$) $\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$ เกิดปฏิกิริยาดีสพรอพอร์ชันเนชันกลายเป็น Sn and Sn^{4+} แต่ Sn เท่านั้นที่เกิดปฏิกิริยาต่อไป ส่วน Sn^{4+} ยังคงอยู่ในสารละลาย Sn ทำปฏิกิริยากับ O_2 ที่ละลายอยู่ในสารละลายเกิดเป็นฟิล์มบางของ SnO_2 เนื่องจาก SnO_2 ไม่ละลายในน้ำ จึงอาจสรุปได้ว่าฟิล์มที่ได้เป็นของผสมของ SnO_2 จาก SnSO_4 ตามปฏิกิริยาข้างต้นและ SnO_2 ที่สังเคราะห์ได้ ฟิล์มบางที่ได้มีสีขาวขุ่นเกาะอยู่ผิวกระจกสไลด์

กราฟที่ 70 – 74 เป็นกราฟแสดงผลการตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนของตัวตรวจวัดแก๊สที่เตรียมตามตารางที่ 1 ผลการทดลองหาอัตราส่วนโดยโมลของ SnO_2 ต่อ SnSO_4 และเวลาการฉายแสงยูวีได้สรุปไว้ในตารางที่ 7 อัตราส่วนโมลของ SnO_2 ต่อ $\text{SnSO}_4 = 1:1$ และฉายแสงยูวี 10 ครั้ง เป็นสถานะการเตรียมฟิล์มบางที่มีประสิทธิภาพในการตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนที่ดีที่สุด การเตรียมฟิล์มบางโดยใช้ SnO_2 ที่เตรียมจากงานวิจัยจึงใช้สภาวะดังกล่าวตลอดการทดลอง

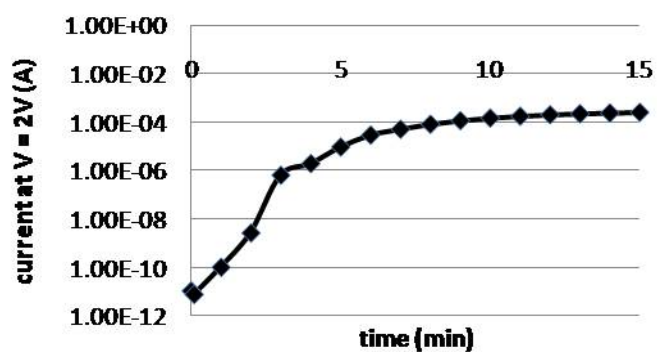
กลไกในการทำน้ำที่เป็นตัวตรวจวัดแก๊สเป็นดังนี้ เมื่อฟิล์มบาง SnO_2 สัมผัสกับอากาศ แก๊สออกซิเจนจะถูกดูดซับทางเคมีบนผิวของฟิล์ม ทำให้อิเล็กตรอนในแถบพลังงานถูกยึดไว้ทำให้ความต้านทานของฟิล์มมีค่าสูงขึ้น เมื่อให้ฟิล์มนี้สัมผัสกับแก๊สไฮโดรเจนจะเกิดปฏิกิริยาระหว่าง O_2 และ H_2 กลายเป็นน้ำ ดังนั้นความต้านทานของฟิล์มจึงลดลงนั่นคือกระแสเพิ่มขึ้น



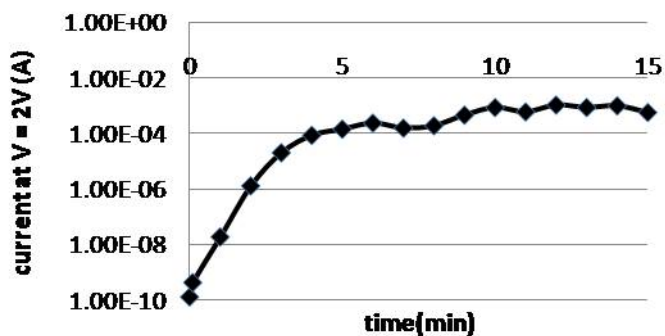
ภาพที่ 69 แผนผังของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในตัวตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจน

ตารางที่ 7 ประสิทธิภาพของตัวตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนที่ 5% H_2 , 300 K เมื่อใช้ $SnSO_4 : SnO_2$ (ทางการค้า)

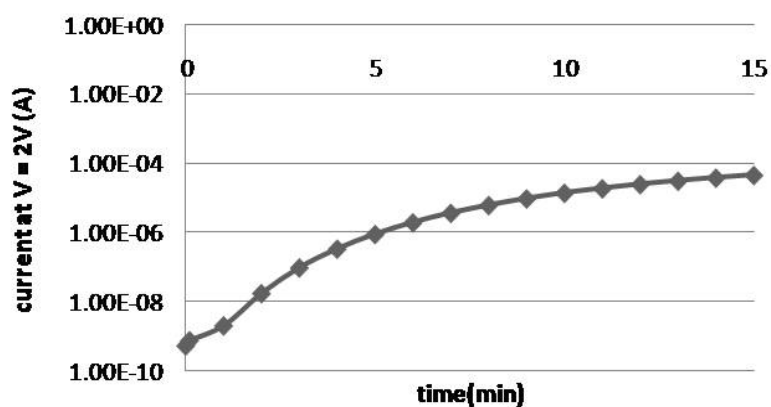
วิธี	สภาวะ	การเพิ่มของกระแส
1	$SnO_2 : SnSO_4 = 1:1$, ไม่ล้างน้ำ, ฉายแสง 10 ครั้ง	10^7 เท่า
2	$SnO_2 : SnSO_4 = 1:1$, ไม่ล้างน้ำ, ฉายแสง 15 ครั้ง	10^6 เท่า
3	$SnO_2 : SnSO_4 = 1:1$, ไม่ล้างน้ำ, ฉายแสง 20 ครั้ง	10^5 เท่า
4	$SnO_2 : SnSO_4 = 5:1$, ไม่ล้างน้ำ, ฉายแสง 10 ครั้ง	10^5 เท่า
5	$SnO_2 : SnSO_4 = 5:1$, ไม่ล้างน้ำ, ฉายแสง 15 ครั้ง	น้อยมาก



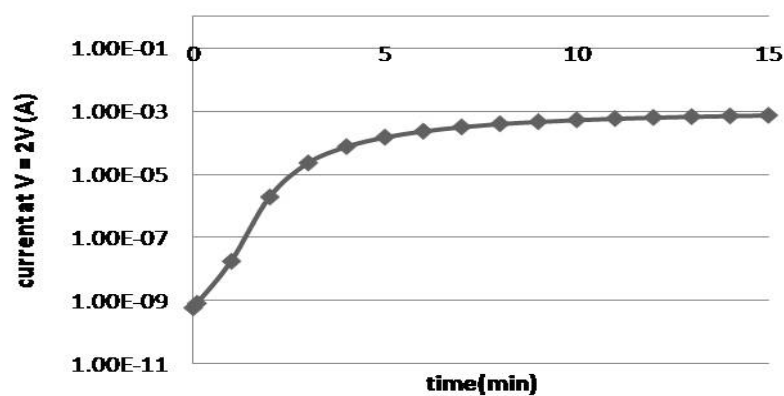
ภาพที่ 70 กราฟระหว่างกระแสกับเวลาที่ความต่างศักย์ 2 V เมื่อใช้วิธีที่ 1 ($SnO_2 : SnSO_4 = 1:1$, ไม่ล้างน้ำ, ฉายแสง 10 ครั้ง)



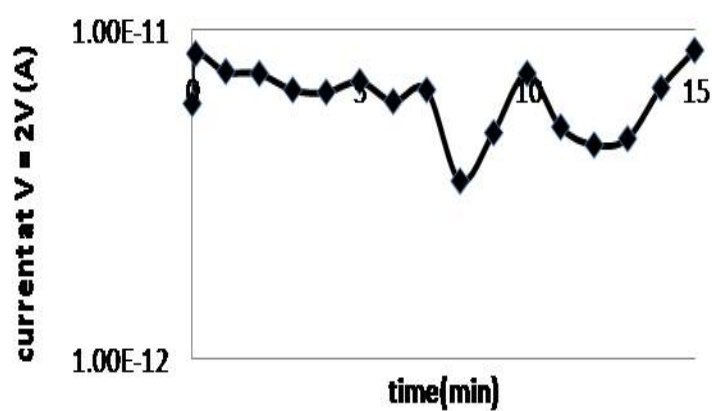
ภาพที่ 71 กราฟระหว่างกระแสกับเวลาที่ความต่างศักย์ 2 V เมื่อใช้วิธีที่ 2 ($SnO_2 : SnSO_4 = 1:1$, ไม่ล้างน้ำ, ฉายแสง 15 ครั้ง)



ภาพที่ 72 กราฟระหว่างกระแสกับเวลาที่ความต่างศักย์ 2 V เมื่อใช้วิธีที่ 3 ($\text{SnO}_2 : \text{SnSO}_4 = 5:1$, ไม่ล้างน้ำ, ฉายแสง 10 ครั้ง)



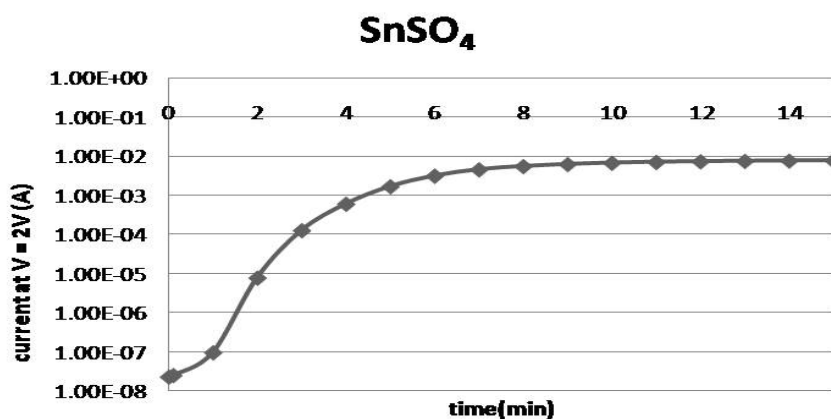
ภาพที่ 73 กราฟระหว่างกระแสกับเวลาที่ความต่างศักย์ 2 V เมื่อใช้วิธีที่ 4 ($\text{SnO}_2 : \text{SnSO}_4 = 1:1$, ไม่ล้างน้ำ, ฉายแสง 20 ครั้ง)



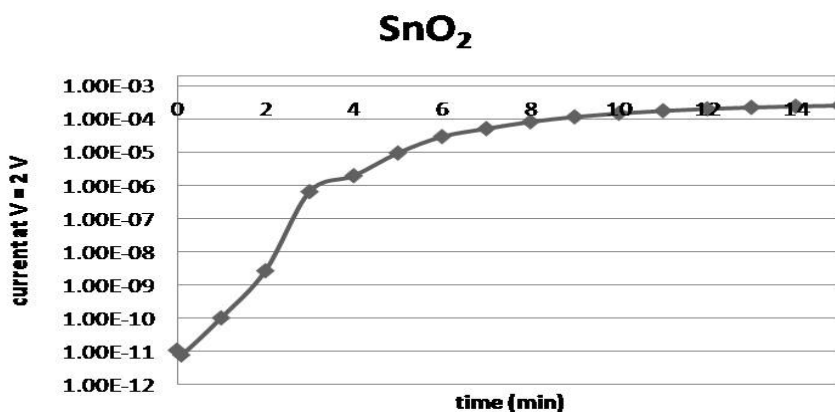
ภาพที่ 74 กราฟระหว่างกระแสกับเวลาที่ความต่างศักย์ 2 V เมื่อใช้วิธีที่ 5 ($\text{SnO}_2 : \text{SnSO}_4 = 5:1$, ไม่ล้างน้ำ, ฉายแสง 15 ครั้ง)

จากตารางที่ 6 พบว่า SnCl_2 , $\text{SnCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$, $\text{SnCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{SnCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ มีค่าช่องว่างแถบพลังงานสูง (>3 eV) จึงเลือกตัวอย่างเหล่านี้เพื่อสร้างตัวตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจน ภาพที่ 75 – 82 แสดงกราฟระหว่างกระแสกับเวลาที่ความต่างศักย์ 2 โวลต์ในช่วงเวลา 15 นาทีภายใต้บรรยากาศของ 5% ไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 K ค่ากระแสที่เพิ่มขึ้นเมื่อเวลาผ่านไป 15 นาทีของแต่ละกราฟได้แสดงไว้ในตารางที่ 8

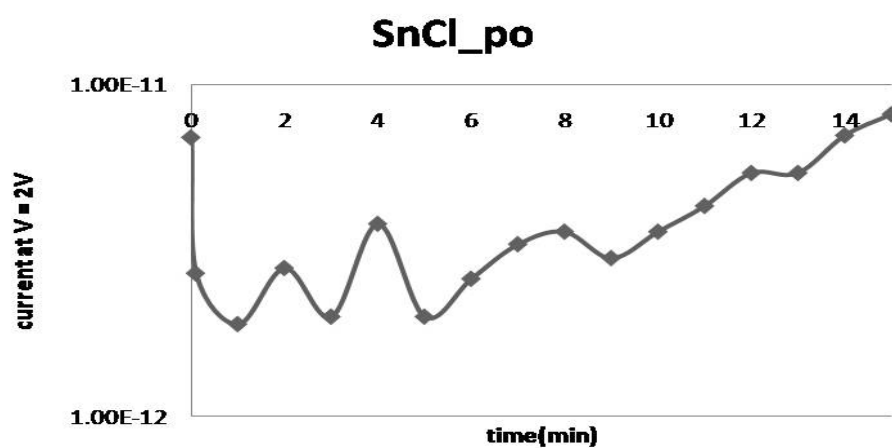
$\text{SnCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ และ $\text{SnCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ มีค่าการเพิ่มของกระแสสูงที่สุด (10^6 เท่า) แต่ต่ำกว่าเมื่อใช้ SnO_2 ในการทำฟิล์มบางแบบ PCD มีการเติม SnO_2 ที่เตรียมได้ผสมในสารละลาย SnSO_4 ที่ได้ออกไซด์นี้ไม่ละลายจึงเป็นอนุภาคผสมอยู่ในสารละลาย เมื่อหยดลงบนกระจกสไลด์ขณะที่กำลังฉายแสงยูวี อนุภาคเหล่านี้อาจจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อน การกระจายตัวไม่ดีทำให้เกิดฟิล์มบางที่มี SnO_2 ไม่สม่ำเสมอ จึงทำให้ประสิทธิภาพการเป็นตัวตรวจวัดแก๊สลดลง



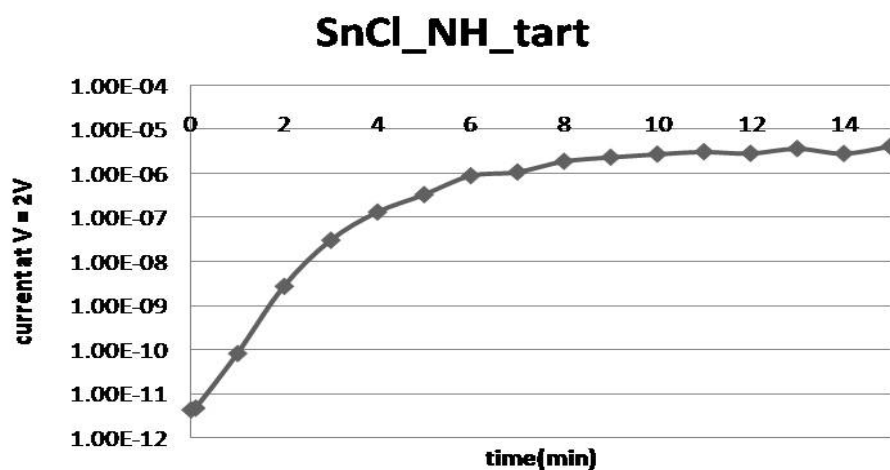
ภาพที่ 75 กราฟระหว่างกระแสกับเวลาที่ความต่างศักย์ 2 V เมื่อใช้ SnSO_4



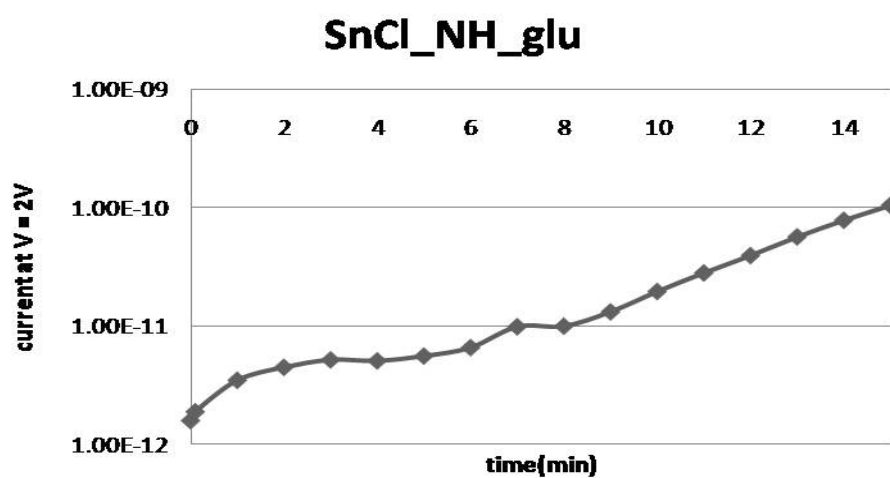
ภาพที่ 76 กราฟระหว่างกระแสกับเวลาที่ความต่างศักย์ 2 V เมื่อใช้ SnO_2



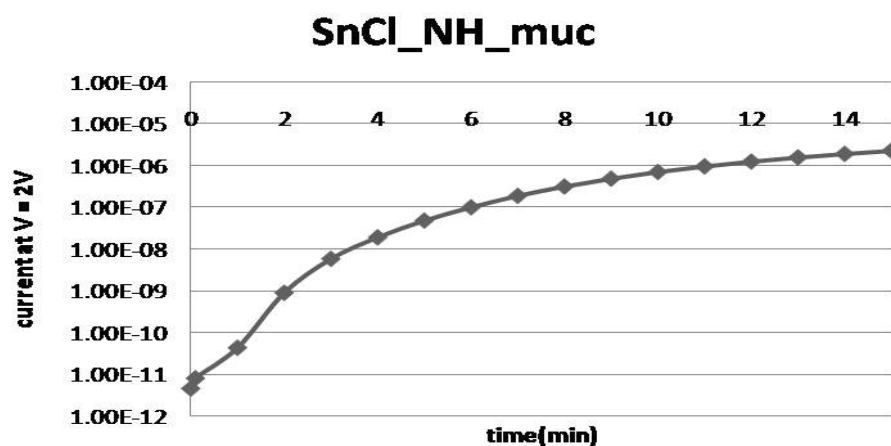
ภาพที่ 77 กราฟระหว่างกระแสกับเวลาที่ความต่างศักย์ 2 V เมื่อใช้ SnCl_po



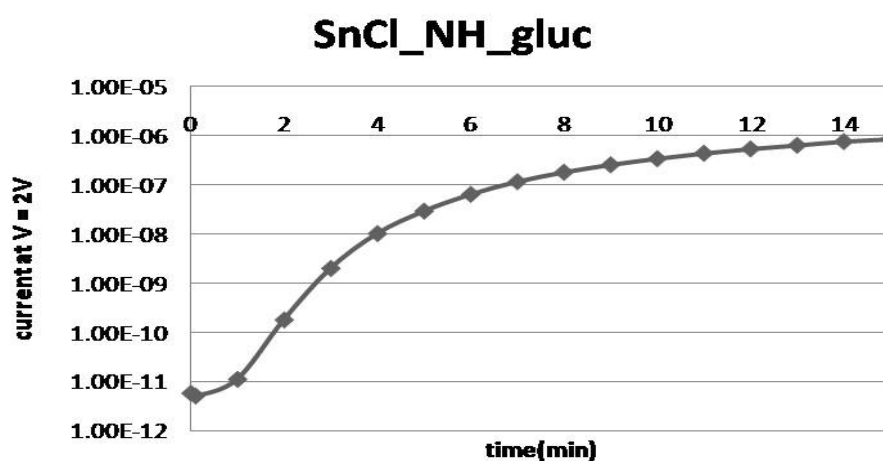
ภาพที่ 78 กราฟระหว่างกระแสกับเวลาที่ความต่างศักย์ 2 V เมื่อใช้ SnCl_NH_tart



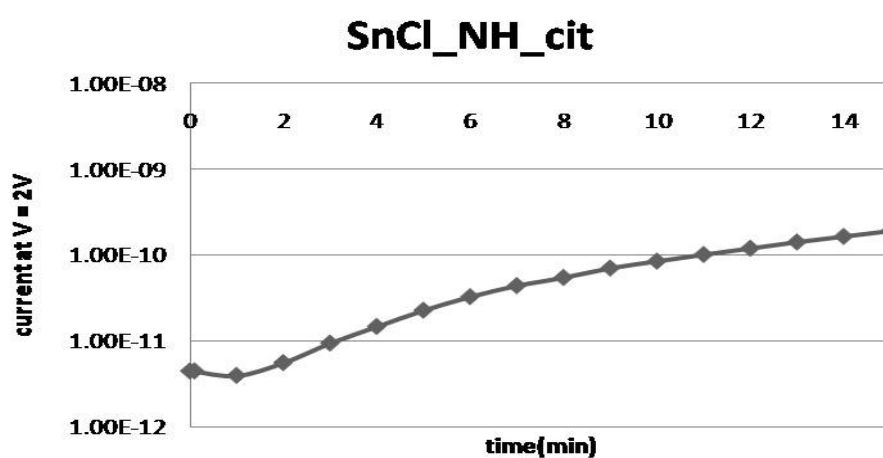
ภาพที่ 79 กราฟระหว่างกระแสกับเวลาที่ความต่างศักย์ 2 V เมื่อใช้ SnCl_NH_glu



ภาพที่ 80 กราฟระหว่างกระแสกับเวลาที่ความต่างศักย์ 2 V เมื่อใช้ SnCl_NH_muc



ภาพที่ 81 กราฟระหว่างกระแสกับเวลาที่ความต่างศักย์ 2 V เมื่อใช้ SnCl_NH_gluc



ภาพที่ 82 กราฟระหว่างกระแสกับเวลาที่ความต่างศักย์ 2 V เมื่อใช้ SnCl_NH_cit

ตารางที่ 8 ประสิทธิภาพของตัวตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนที่ 5% H₂, 300 K เมื่อใช้ SnSO₄: SnO₂ (ที่เตรียมได้)

รหัสตัวอย่าง	E _g (eV)	I ₀	I ₁₅	การเพิ่มของกระแส (I ₁₅ - I ₀) (เท่า)
SnSO ₄ [*]	-	2.25×10^{-8}	7.70×10^{-3}	10 ⁵
SnO ₂ ^{**}	3.77	1.08×10^{-11}	2.46×10^{-4}	10 ⁷
SnCl_po	3.63	6.9×10^{-12}	8.1×10^{-12}	น้อยมาก
SnCl_NH_tart	3.20	4.2×10^{-12}	4.11×10^{-6}	10 ⁶
SnCl_NH_glu	3.12	1.6×10^{-12}	1.4×10^{-10}	10 ²
SnCl_NH_muc	3.38	4.6×10^{-12}	2.29×10^{-6}	10 ⁶
SnCl_NH_gluc	3.24	5.8×10^{-12}	8.48×10^{-7}	10 ⁵
SnCl_NH_cit	3.35	4.4×10^{-12}	1.88×10^{-10}	10

หมายเหตุ * ฟิล์มบางที่เตรียมจากสารละลาย SnSO₄

** ฟิล์มบางที่เตรียมจากสารละลาย SnSO₄ + SnO₂ โดยการคั่ว

สรุป

ในงานวิจัยได้สังเคราะห์ทินไดออกไซด์ที่อุณหภูมิระดับนาโนเมตรโดยวิธีทั้งหมด 6 วิธีเพื่อศึกษาเปรียบเทียบปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการเตรียมดังนี้

1. **สารตั้งต้น** ใช้โลหะดีบุกและเกลือของโลหะดีบุก (วิธีที่ 1 และ 2) ให้ SnO_2 เหมือนกัน
2. **อุณหภูมิ** เปรียบเทียบการเตรียมโดยใช้วิธีกลั่นไหลกลับที่อุณหภูมิ 100°C (วิธีที่ 3) และใช้การคนที่อุณหภูมิห้อง (วิธีที่ 4) พบว่าวิธีกลั่นไหลกลับที่ 100°C หรือการคนที่อุณหภูมิห้อง ให้ผลิตภัณฑ์ SnO_2 เหมือนกันดังนั้นถ้าใช้กระบวนการเตรียมวิธีเดิม NH_4OH ในสารละลาย SnCl_4 สามารถทำที่อุณหภูมิห้องได้
3. **ตัวเติมที่ช่วยให้เกิดเจล** เมื่อใช้ propylene oxide จะได้เจล (วิธีที่ 5) แต่วิธีอื่นๆ ไม่เกิดเจล
4. **กรดแม่แบบ** การใช้กรดแม่แบบไม่สามารถทำให้เกิดลักษณะเป็นหลอดหรือแท่งได้ ซึ่งจะแตกต่างจากการใช้กรดแม่แบบในการเตรียมซิลิกา การใช้กรดแม่แบบทำให้รูปร่างที่ได้มีความหลากหลายมากขึ้น โดยกรดแม่แบบที่มีคาร์บอนมากขึ้นจะทำให้เกิดอนุภาคที่มีความยาวมากขึ้น และกรดแม่แบบ ที่มี OH มากขึ้นจะมีรูปร่างที่หลากหลายมากขึ้น แต่ไม่ส่งผลต่อรูปร่างทั้งหมด นอกจากนี้ค่าช่องว่างแถบพลังงานมีค่าน้อยอาจเนื่องมาจากการเผาไหม้ให้สารประกอบอินทรีย์ออกไปไม่หมด
5. **อุณหภูมิในการแคลไซน์** เมื่อแคลไซน์ที่ 600°C ทำให้ SnO_2 มีความเป็นผลึกมากขึ้นกว่าเมื่อไม่ได้แคลไซน์ มีข้อควรระวังในกรณีที่ใช้กรดแม่แบบ อาจต้องแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นเพื่อให้แน่ใจว่ากรดอินทรีย์ถูกเผาไหม้หมด
6. **เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา** เวลาที่เหมาะสมขึ้นอยู่กับกระบวนการเตรียม

XRD สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่แคลไซน์แล้วที่ 600°C ทุกผลิตภัณฑ์แสดงเฟสของแคสซิสเทอไรต์ทินไดออกไซด์ (cassiterite, SnO_2) อินฟราเรดสเปกตรัมแสดงฟิสิกส์ลักษณะของ O-Sn-O ที่ $613\text{-}620\text{ cm}^{-1}$ และ $450\text{-}540\text{ cm}^{-1}$ รามานสเปกตรัมแสดงฟิสิกส์ลักษณะของ O-Sn-O ที่ $810\text{-}761\text{ cm}^{-1}$, $600\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ และ $400\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ สเปกตรัมทั้งสองสนับสนุนว่าผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ทั้ง 6 วิธีเป็น SnO_2 เทอร์โมแกรมของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมโดยมีสารประกอบอินทรีย์แสดงให้เห็นว่าต้องทำการแคลไซน์สูงกว่า 600°C มิเช่นนั้นแล้วสารประกอบอินทรีย์จะถูกกำจัดไม่หมด ทำให้มีผลต่อการทดลองหาช่องว่างแถบพลังงานและคุณภาพของฟิล์มบาง SnO_2 ที่สังเคราะห์ได้มีพื้นที่ผิวอยู่ในช่วง $16\text{--}23\text{ m}^2/\text{g}$ ปริมาตรรูพรุนน้อยและขนาดของรูพรุนเล็ก แสดงว่า SnO_2 มีการจับตัวกันแน่น SnO_2 ที่สังเคราะห์ได้มีแถบพลังงานในช่วง $2.12\text{--}3.65\text{ eV}$ แสดงว่า SnO_2 ที่สังเคราะห์ได้มี

เฟสของ SnO ปนอยู่หรือมีสิ่งแปลกปลอมเช่นสารประกอบอินทรีย์ที่กำจัดไม่หมด จากการทดลอง สมบัติการเป็นตัววัดแก๊สพบว่า SnCl₂NH₄muc และ SnCl₂NH₄tatr มีความเหมาะสมในการสร้าง ตัวตรวจวัดแก๊สแต่ได้ผลที่ไม่ดีเท่าที่ควร จึงควรศึกษาต่อขอดต่อไป

เอกสารและสิ่งอ้างอิง

- Acarbas, O., E. Suvac and A. Dogan. Preparation of nanosized tin oxide (SnO_2) powder by homogeneous precipitation. **Ceramics International** 2007 (33): 537–542.
- Chen, D. and L. Gao. Facile synthesis of single-crystal tin oxide nanorods with tunable dimensions via hydrothermal process. **Chemical Physics Letters** 2004 (398): 201–206.
- Cheng, G., J. Wang, X. Liu and K. Huang. Self-assembly Synthesis of Single-Crystalline Tin Oxide Nanostructures by a Poly(acrylic acid)-Assisted Solvothermal Process. **Journal of Physical Chemistry B** 2006 (110): 16208-16211.
- Dai, Z.R., J.L. Gole, J.D. Stout and Z.L. Wang. Tin Oxide Nanowires, Nanoribbons, and Nanotubes. **Journal of Physical Chemistry B** 2002 (106): 1274-1279.
- _____, Z. W. Pan, and Z.L. Wang. Growth and Structure Evolution of Novel Tin Oxide Diskettes. **Journal of American Chemical Society** 2002 (124): 8673 – 8680.
- Daoudi, K., C.S. Sandu, A. Moadhen, C. Ghica, B. Canut, V.S. Teodorescu, M.G. Blanchin, J.A. Roger, M. Oueslati B. Bessais. ITO spin-coated porous silicon structures. **Materials Science and Engineering** 2003 (B101) (2003): 262- 265.
- Deng, H. and J.M., Hossenloop. Combined X-ray diffraction and diffuse reflectance analysis of nanocrystalline mixed Sn(II) and Sn(IV) oxide power. **Journal of Physical Chemistry B** 2005 (109): 66-73.
- Dhage, S.R., S.P. Gaikwad. V. Samuel and V. Ravi. Synthesis of nanocrystalline SnO_2 powder at 100°C. **Bulletin of Materials Science** 2004 (27): 221–222.

Firooz, A.A, A.R. Mahjoub and A.A. Khodadadi. Preparation of SnO₂ nanoparticles and nanorods by using a hydrothermal method at low temperature. **Materials Letters** 2008 (62): 1789–1792.

Gadsden, J.A. Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds. **Butterworth Group**. 1975, first published, p.48.

Gao, T. and T. Wang. Vapor phase growth and optical properties of single crystalline SnO₂ nanobelts. **Materials Research Bulletin** 2008 (43): 836–842.

Gash, A.E., T.M. Tillotson, J.H. Satcher, L.W. Hrubsh and R.L. Simpson. New sol-gel synthetic route to transition and main group metal oxide areogels using inorganic salt precursors. **Journal of non-Crystalline Solids** 2001 (285): 22-28.

Guo, C., M. Cao and C. Hu. A novel and low-temperature hydrothermal synthesis of SnO₂ nanorods. **Inorganic Chemistry Communications** 2004 (7): 929–931.

Gross, M., A. Winnacker and P. J. Wellmann. Electrical, optical and morphological properties of nanoparticle indium–tin–oxide layers. **Thin Solid Films** 2007 (253): 5240–5249.

Hagemeyer, A., Z. Hogan, M. Schlichter, B. Smaka, G. Streukens, H. Turner, A. Volpe Jr., H. Weinberg and Karin Yaccato. High surface area tin oxide. **Applied Catalysis A: General** 2007 (317): 139–148.

Han, H., Y. Zoo, S. K. Bhagat, J.S. Lewis, T.L. Alford. Influence of defects and processing parameters on the properties of indium tin oxide films on polyethylene naphthalate substrate. **Journal of Applied Physic** 2007 (102): 063710.

Hu, C., Y. Wua, X. Mab, L. Suia, Y. Shia, H. Weia and L. Wua. PVA-assisted solvothermal fabrication of tin oxide sub-microrods. **Journal of Crystal Growth** 2004 (265): 235–240.

- Ichimura, M., K. Shibayama and K. Mashui. Frabication of SnO_2 thin films by a photochemical deposition method. **Thin Solid Films** 2004 (466): 34-36.
- Kim, H.W. and S.H. Shim. Synthesis and characteristics of SnO_2 needle-shaped nanostructures. **Journal of Alloys and Compounds** 2006 (426): 286–289.
- Korotcenkov, G., V. Brinzari, Y. Boris, M. Ivanov, J. Schwank and J. Morante. Influence of surface Pd doping on gas sensing characteristics of SnO_2 thin films deposited by spray pyrolysis. **Thin Solid Films** 2003 (436): 119 – 126.
- Kundu, S. and P.K. Biswas. Synthesis and photoluminescence property of nanostructured sol–gel indium tin oxide film on glass. **Chemical Physics Letters** 2005 (414): 107–110.
- Lada, W., A. Deptula, T. Olczak, W. Torbitz, D. Pijanowska and A. Dibartolomeo. Preparation of Thin SnO_2 Layers by Inorganic Sol-Gel Process. **Journal of Sol-Gel Science and Technology** 1994 (2): 551-554.
- Luyo, C., Ismael Fábregas, L. Reyes, J.L. Solís, J. Rodríguez, W. Estrada and R.J. Candal. SnO_2 thin-films prepared by a spray–gel pyrolysis: Influence of sol properties on film morphologies. **Thin Solid Films** 2007 (516): 25–33.
- Matsui, Y., M. Mitsuhashi and Y. Goto. Early stage of tin oxide film growth in chemical vapor deposition. **Surface and Coatings Technology** 2003 (169 –170): 549–552.
- Matsushima, Y., Y. Nemoto, T. Yamazaki, K. Maeda and T. Suzuki. Fabrication of SnO_2 particle-layer on the glass substrate using electrospray pyrolysis method and the gas sensitivity for H_2 . **Sensors and Actuators B: Chemical** 2003 (96): 133 – 138.
- Mokoena, E.M., A.K. Datye and N.J. Coville. A Systematic Study of the Use of DL-Tartaric Acid in the Synthesis of Silica Materials Obtained by the Sol-Gel Method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. 2003 (28): 307-317.

- Park, S.H., Y.C. Son, W.S. Willis, S.L. Suib and K.E. Creasy. Tin Oxide Films Made by Physical Vapor Deposition-Thermal Oxidation and Spray Pyrolysis. **Chemistry of Material** 1998 (10): 2389-2398.
- Rockenberger, J., U. Felde, M. Tischer, L. Troger, M. Haase and H. Weller. Near edge X-ray absorption fine structure measurements (XANES) and extended x-ray absorption fine structure measurements (EXAFS) of the valence state and coordination of antimony in doped nanocrystalline SnO₂. **Journal of Chemical Physics** 2000 (112): p.4296.
- Ryzhikov, A.S., A.N. Shatokhin, F.N. Putilin, M.N. Rumyantseva, A.M. Gaskov and M. Labeau. Hydrogen sensitivity of SnO₂ thin films doped with Pt by laser ablation. **Sensors and Actuators B: Chemical** 2005 (107): 387 – 391.
- Saadeddin, I., B. Pecquenard, J.P. Manaud, R. Decourt, C. Labrue`re, T. Buffeteau, G. Campet. Synthesis and characterization of single- and co-doped SnO₂ thin films for optoelectronic applications. **Applied Surface Science** 2007 (253): 5240–5249.
- Santos, L.R.B., T.Chartier, C. Pagnoux, J.F. Baumarda, C.V. Santillii, S.H. Pulcinelli and A. Larbot. Tin oxide nanoparticle formation using a surface modifying agent. **Journal of the European Ceramic Society** 2004 (24): 3713–3721.
- Senguttuvan, T.D and L.K. Malhotra. Sol gel deposition of pure and antimony doped tin dioxide thin films by non alkoxide precursors. **Thin Solid Films** 1996 (289): 22-28.
- Tillotson, T.M., W.E., Sunderland, I.M., Thomas, L.W., Hrubesh. Synthesis of lanthanide and lanthanide-silicate aerogels. **Journal of sol gel science and technology**. 1994 (1): 241-249.
- Toupance, T., H.E. Hamzaoui, B. Jousseume, H. Riague, I. Saadeddin, G. Campet and J. Brotz. Bridged Polystannoxane: A New Route toward Nanoporous Tin Dioxide. **Chemistry of Materials**. 2006 (18): p.6364-6372.

Umebayashi, T., T. Yamaki, H. Itoh and K. Asai. Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping. **Applied Physics Letters** 2002 (81): 454-456.

Wang, H., J.A. Turner, X. Li and Glenn Teeter. Process modification for coating SnO₂: F on stainless steels for PEM fuel cell bipolar plates. **Journal of Power Sources** 2008 (178): 238–247.

Winter, M. **Compounds of tin: tin (IV) oxide**. The University of Sheffield and WebElements Ltd, UK. Available Source:<http://www.webelements.com/webelements/compounds/text/Sn/O2Sn1-18282105.html>, March 28, 2008.

Xia, L., B. Yang, Z. Fu, Y. Yang, H. Yan. High-yield solvothermal synthesis of single-crystalline tin oxide tetragonal prism nanorods. **Materials Letters** 2007 (61): 1214–1217.

Yang, C.H., S.C. Lee, T.C. Lin and W.Y. Zhuang. Effect of tin doping on the properties of indium-tin-oxide films deposited by radio frequency magnetron sputtering. **Materials Science and Engineering B** 2007 (138): 271–276.

Zhang, G. and M. LIU. Preparation of nanostructured tin oxide using a sol-gel process based on tin tetrachloride and ethylene glycol. **Journal of Material Science**. 1999 (34): 3213 – 3219.

Zhang, J. and L. Gao. Synthesis and characterization of nanocrystalline tin oxide by sol gel method. **Journal of Solid State Chemistry** 2004 (117): 1425–1430.

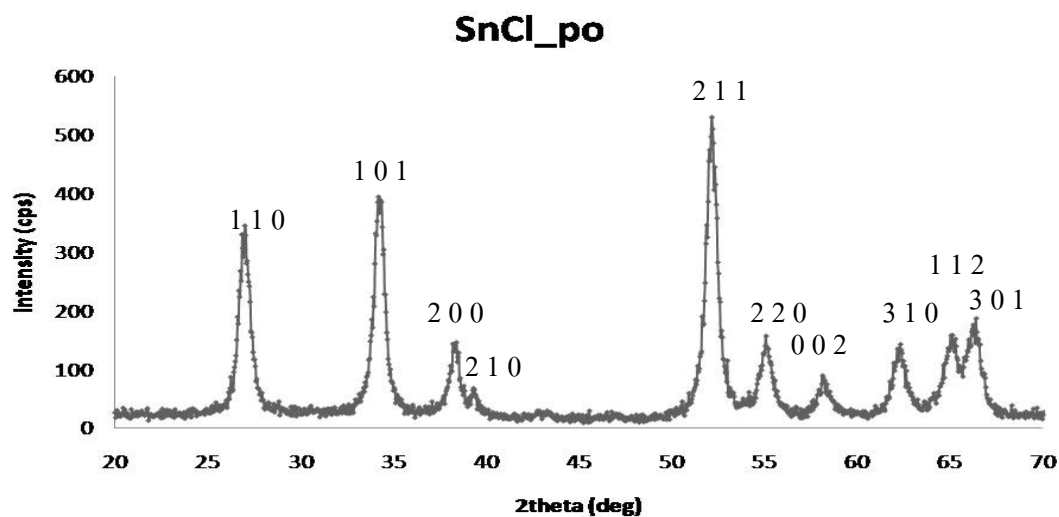
ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

การหาขนาดผลึกโดยคำนวณจากแบบรูป XRD

ภาคผนวก ก

การหาขนาดผลึกโดยคำนวณจากแบบรูป XRD



ภาพผนวกที่ ก1 แบบรูปรังสีเอกซ์ของSnCl₂_po

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

เมื่อ D = ค่าเฉลี่ยของขนาดผลึก

λ = ความยาวคลื่น (1.540562×10^{-9} เมตร, เมื่อใช้ Cu K α)

β = ความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของความสูงของยอดที่สูงที่สุดของทินไดออกไซด์ (ยอด 1 1 0)
ในหน่วยเรเดียน (radian)

θ = มุมการเลี้ยวเบนสำหรับพีคที่ 1 1 0

จากภาพที่พีค 1 1 0 มีค่า $\beta = 0.76^\circ = \frac{0.76}{57.2958} \text{ rad} = 0.01326 \text{ rad}$ และ $2\theta = 27^\circ$, $\theta = 13.5^\circ$ จะได้

$$\begin{aligned} D &= \frac{0.9 \times 1.540562 \times 10^{-9}}{0.01326 \times \cos 13.5} \\ &= \frac{0.13865}{0.5949} \\ &= 17.57 \times 10^{-9} \text{ เมตร} \\ &= 17.57 \text{ nm} \end{aligned}$$

ภาคผนวก ข

การหาช่องว่างแถบพลังงานจากสเปกตรัม DRS

ภาคผนวก ข

ตัวอย่างการหาช่องว่างแถบพลังงานจากสเปกตรัม DRS

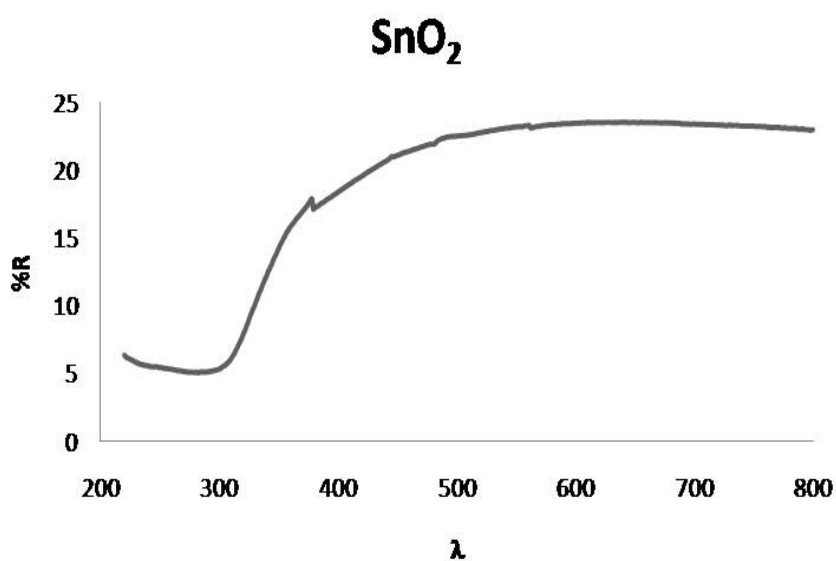
จากฟังก์ชัน Kubelka-Munk

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

เมื่อ $F(R)$ = ฟังก์ชัน Kubelka-Munk ในที่นี้คือการดูดกลืน (absorbance, A)

R = ความสะท้อน (reflectance)

ค่าจากสเปกตรัม DRS เป็นค่าระหว่าง %R กับ λ จึงต้องทำการแปลงค่าให้อยู่ในรูป $F(R)$ โดยใช้สมการ Kubelka-Munk

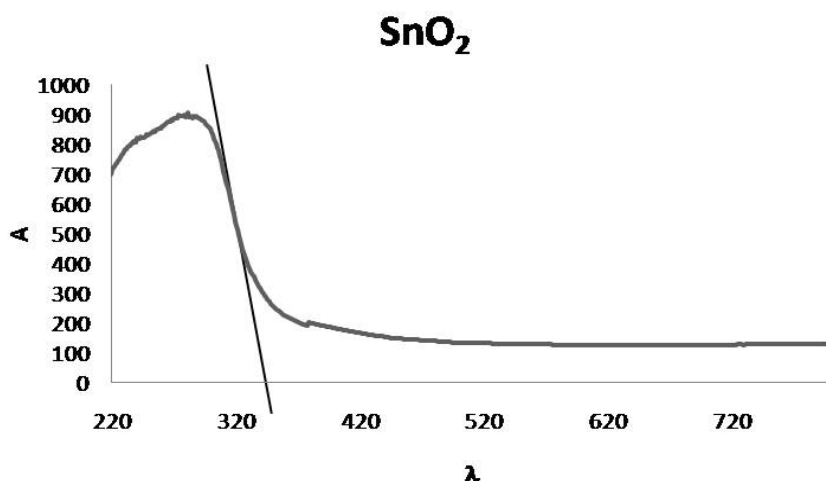


ภาพผนวกที่ ข1 สเปกตรัม DSR ของ SnO₂ ทางกราฟค่าระหว่าง %R กับความยาวคลื่น

เช่น เมื่อ %R = 6.30 จะได้ $R = 0.063$, $\lambda = 220$ nm จะได้ $F(R)$ คือ

$$F(R) = \frac{(1 - 0.063)^2}{2 \times 0.063} = A$$

$$= 696.725$$



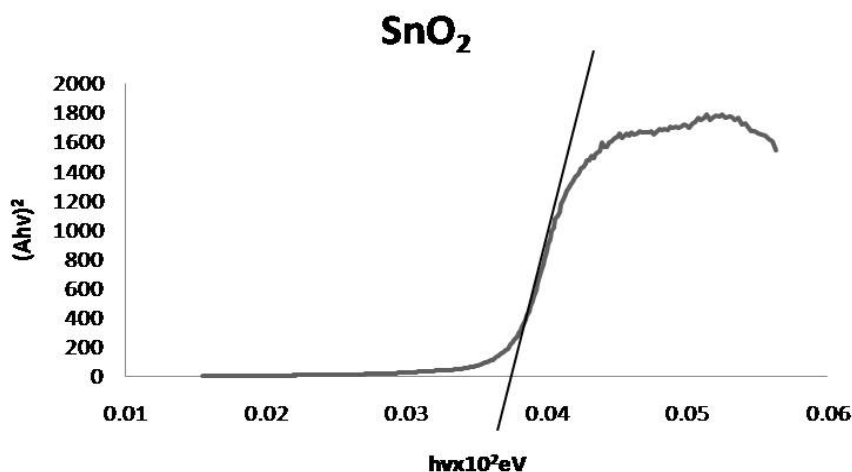
ภาพผนวกที่ ข2 สเปกตรัม DSR ของ SnO₂ ทางกราฟระหว่างค่าการดูดกลืนกับความยาวคลื่น
จากภาพผนวกที่ 3 เส้นตรงตัดแกน x ที่ $0.037 \times 10^2 \text{ eV}$ ดังนั้นช่องว่างแถบพลังงานมีค่า
3.7 eV

จากนั้นจึงทำการวาดกราฟระหว่าง $(Ah\nu)^2$ กับ $h\nu$ และ A กับ λ โดยที่

$$h = 4.13566733 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

$$\nu = c/\lambda \text{ เมื่อ } c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m/s}$$

จากนั้นจึงทำการเลือกส่วนที่เป็นเส้นตรงของกราฟแล้วลากเส้นตรงให้สัมผัสกับกราฟและ
ตัดแกน x



ภาพผนวกที่ ข3 สเปกตรัม DSR ของ SnO₂ ทางกราฟระหว่าง $Ah\nu^2$ กับ $h\nu$

จากภาพผนวกที่ 4 เส้นตรงตัดแกน x ที่ 345.35 nm ดังนั้นช่องว่างแถบพลังงานมีค่า

$$= (4.13566733 \times 10^{-34} \times 2.99792458 \times 10^8) / 345.35 \times 10^{-9} \text{ eV}$$

$$= 3.59 \text{ eV}$$

ประวัติการศึกษา และการทำงาน

ชื่อ –นามสกุล	นายวชิรพันธุ์ พันธุ์กระวี
วัน เดือน ปี ที่เกิด	7 กุมภาพันธ์ 2525
สถานที่เกิด	อำเภอบางปะอิน จังหวัดพระนครศรีอยุธยา
ประวัติการศึกษา	วท.บ (เคมี) มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
ตำแหน่งหน้าที่การงานปัจจุบัน	-
สถานที่ทำงานปัจจุบัน	-
ผลงานดีเด่นและรางวัลทางวิชาการ	-
ทุนการศึกษาที่ได้รับ	ได้รับทุน 1. ทุนโครงการอุดหนุนวิจัย มก. (พ.ศ. 2549) 2. ทุนสถาบันบัณฑิตวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีไทย (TGIST) (พ.ศ. 2549) 3. ทุนโครงการส่งเสริมการวิจัยร่วมแบบทวิภาคี (BRC) (พ.ศ. 2550) 4. ทุน Research Student 2007-2008 Shot-term Exchange Promotion Program (พ.ศ. 2550)